

Kohärente und inkohärente Phasentrennung von Wasserstoff und Deuterium in Niob

Hartmut Zabel

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554611_0060

KOHÄRENTE UND INKOHÄRENTE PHASENTRENNUNG

VON WASSERSTOFF UND DEUTERIUM IN NIOB

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Physik

der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von

Hartmut Zabel aus Radolfzell

München 1978



1. Gutachter: Prof. Dr. J. Peisl

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung 28.7.1978

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
I. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
1. Einige Eigenschaften von Wasserstoff in Niob	4
2. Gittergasmodell	6
3. Elastische Wechselwirkung	9
4. Phasenübergang α - α' im kohärenten und inkohärenten Metall-Wasserstoff System	19
5. Kohärente spinodale Entmischung	26
6. Bragg-Streuung von Röntgenstrahlen	29
II. MESSANORDNUNG UND PROBENPRÄPARATION	32
1. Übersicht über die Meßanordnung	32
2. Röntgenstreuung	33
3. Meßkammer	34
4. Regelung, Temperaturmessung	38
5. Vakuumsystem	38
6. Proben	39
7. Wasserstoffbeladung	39
III. ISOTHERME GITTERKONSTANTENÄNDERUNG UND THERMISCHE AUSDEHNUNG VON NIOB MIT WASSERSTOFF	41
1. Isotherme Gitterkonstantenänderung	41
2. Thermische Ausdehnung	44
IV. DAS INKOHÄRENTE PHASENDIAGRAMM VON WASSERSTOFF UND DEUTERIUM IN NIOB	48
1. Meßmethoden zur Bestimmung der inkohärenten Phasengrenze	48
2. Die inkohärente α - α' Phasengrenze	52
2.1 Bestimmung der inkohärenten α - α' Phasengrenze	52
2.2 Geometrieabhängigkeit	59
2.3 Der kritische Exponent β	61
2.4 Diskussion der kritischen Temperatur	65
2.5 Hysterese im α - α' Koexistenzbereich	66

	Seite
3. Das α - β Koexistenzgebiet	68
3.1 Die α Phasengrenze	70
3.2 Die β Phasengrenze	73
3.3 Tripellinie	78
3.4 Hysterese an der Tripellinie	81
4. Einfluß von Verunreinigungen	83
5. Das vollständige inkohärente Phasendiagramm	93
 V. KOHÄRENTE PHASENTRENNUNG α - α' VON WASSERSTOFF IN NIOB	99
1. Inhomogene Dichteverteilungen	99
1.1 Untersuchung an einer dünnen Niob-Einkristall- scheibe	100
1.2 Untersuchung an einem Niob-Draht	108
1.3 Diskussion	113
2. Makroskopische Dichtefluktuationen	116
2.1 Untersuchungen an Nb-Einkristallscheiben und Drähten	116
2.2 Eigenschaften makroskopischer Dichte- fluktuationen	129
3. Charakterisierung kohärenter Phasentrennung	131
 VI. HYSTERESE IM α - α' KOEXISTENZBEREICH	133
1. Elastische Spannungsfelder als Ursache für Hystereseeffekte	133
2. Irreversible Phasentrennung ohne Hysterese	140
3. Irreversible Phasentrennung mit Hysterese	142
4. Zusammenhang zwischen Ausscheidungsstruktur und Hysterese	143
 VII. ZUSAMMENFASSUNG	148
 LITERATURVERZEICHNIS	150

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Unter den interstiellen Legierungen nehmen die Metall-Wasserstoff Systeme eine Sonderstellung ein. Auf Grund der sehr grossen Beweglichkeit des Wasserstoffs auf den Zwischengitterplätzen (ca. 10^{11} Platzwechsel pro Sekunde) kann man ihn als ein Gittergas betrachten, das den vom Wirtskristall aufgespannten Raum durchdringt. Je nach Temperatur und Dichte kommt der Wasserstoff in verschiedenen Phasen vor. In dem Übergangsmetall Niob zählen zu den wichtigsten Phasen des Wasserstoffs die α und α' Phase, die dem gasförmigen und flüssigen Zustand freier realer Gase entsprechen, sowie die β Phase, die ihr Analogon in der kristallinen Festphase hat. α und α' Phase unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Wasserstoffdichten, die das Gitter verschieden stark expandieren. Durch Messung der Gitterkonstanten von Niob kann daher die Dichte des Wasserstoffs in den Phasen bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgte dies mit röntgenographischen Methoden.

Das Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob und insbesondere der Phasenübergang $\alpha \rightarrow \alpha'$, der einen kritischen Punkt aufweist, hat in jüngster Zeit großes Interesse gefunden, nachdem Alefeld [1-3] eine elastische Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen postulierte. Seine These geht davon aus, daß das reale Gitter im Gegensatz zum Gittergasmodell elastisch deformierbar ist und so eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen vermittelt.

Auf Grund der elastischen Natur der Wechselwirkung ist es notwendig, zwischen kohärenter und inkohärenter Phasentrennung $\alpha \rightarrow \alpha'$ zu unterscheiden. Die kohärente Phasentrennung ist charakterisiert durch kontinuierliche Änderung des Gitterparameters zwischen Gebieten unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration, die inkohärente Phasentrennung durch eine diskontinuierliche Änderung des Gitterparameters zwischen den beiden Phasen α und α' .

Die inkohärente Phasentrennung von Wasserstoff in Niob vollzieht sich ähnlich wie in freien realen Gasen. Alle bisherigen Untersuchungen des Phasendiagramms bezogen sich auf diese Art der Phasentrennung. Eine kohärente Phasentrennung wurde noch nicht beobachtet. Hierzu gab es jedoch in letzter

Zeit eingehende theoretische Untersuchungen. Aus der Theorie der Phasentrennung in kohärenten Metall-Wasserstoff Systemen von Wagner and Horner /4/ und der Theorie der spinodalen Entmischung von Janssen /5/ ergeben sich einige, im Vergleich zu Phasenübergängen nicht elastischer Art, charakteristische Besonderheiten. Dazu zählen

- a. die starke Reduktion der kritischen Fluktuationen am kritischen Punkt,
- b. die spinodale Entmischung, die zu einer makroskopisch variierenden Dichteverteilung des Wasserstoffs im Gitter führt, ohne scharfe Grenzflächen zwischen den Phasen zu erzeugen, und
- c. eine von der Probengeometrie abhängige Phasentrennung.

Im Prinzip haben die theoretischen Ergebnisse auch für schwerere interstitielle Gase wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff in Metallen Gültigkeit. Die makroskopische Phasentrennung bedingt auf Grund der langen Diffusionswege sehr große Relaxationszeiten. Wegen der hohen Beweglichkeit des Wasserstoffs im Metall erscheint es daher allein für dieses System realistisch, die kohärente Phasentrennung zu beobachten.

Zum Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob liegen in der Literatur bereits einige Messungen vor /6-8/; die Angaben verschiedener Autoren bezüglich der kritischen Temperatur und der kritischen Konzentration differieren jedoch erheblich. In den früheren Messungen wurden die Kristalle vor Meßbeginn extern mit Wasserstoff aus der Gasphase bei hohen Temperaturen beladen und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt oder bei Raumtemperatur elektrolytisch beladen. Die eigentliche Messung erfolgte jeweils nachdem der Kristallaufbau durch vorausgegangene Phasentrennungen irreversibel gestört war und der kritische Punkt durch Hystereseeffekte nicht mehr realisiert werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit ist die Methode der in situ Beladung entwickelt worden: die Kristalle wurden grundsätzlich oberhalb des kritischen Punktes aus der Gasphase direkt in der Meßkammer beladen und die gelöste Wasserstoffkonzentration simultan über die Gitterkonstantenänderung kontrolliert. Damit ergab sich erstmals die Möglichkeit, an NbH Kristallen zu messen, deren Zustand nicht durch Phasenübergänge des Wasserstoffs verändert war. Mit Hilfe dieser Methode wurde versucht, zur Klärung der folgenden Probleme beizutragen:

- a) Der inkohärente kritische Punkt und die α - α' Phasengrenze sollen möglichst genau bestimmt werden. Dabei ist zu untersuchen, ob die Probengeometrie Einfluß auf die inkohärente Phasengrenze hat. Weiterhin wird überprüft, ob das Phasendiagramm isotopeabhängig ist, d.h. welche Unterschiede sich im Phasendiagramm von Wasserstoff bzw. Deuterium in Niob ergeben.
- b) Es wird geprüft ob kohärente Phasentrennung unterhalb des kritischen Punktes beobachtbar ist, und inwieweit makroskopische Wasserstoffdichtefluktuationen von der Probengeometrie abhängen.
- c) An Hand der Ausscheidungsgeometrien der Phasen wird versucht, die verschiedenen Hystereseerscheinungen im α - α' Koexistenzbereich mit kohärenter bzw. inkohärenter Phasentrennung in Zusammenhang zu bringen.

Der experimentelle Teil der Arbeit ist so aufgebaut, daß in jedem Abschnitt auf die Darstellung der Meßergebnisse in der Regel die Diskussion und der Vergleich mit Messungen anderer Autoren unmittelbar folgt.

I. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1. Einige Eigenschaften von Wasserstoff in Niob

Setzt man Niob mit reiner Oberfläche einer Wasserstoffatmosphäre aus, so dringt der Wasserstoff atomar in das Gitter ein. Die dabei freiwerdende Energie, die sogenannte Lösungsenthalpie, die dem Energieunterschied zwischen zwei Wasserstoffatomen im Gitter und einem freien, ruhenden H_2 Molekül entspricht, beträgt in Nb -0.36 eV /9/. Die Lösung verläuft also exotherm und hat daher eine hohe Wasserstofflöslichkeit zur Folge. Das gleiche gilt für andere Metalle wie z.B. Ta, V, Pd und PdAg-Legierungen. Die atomare Löslichkeit des Wasserstoffs kann aus dem Sievert'schen Gesetz geschlossen werden /10/: die Wurzel aus dem Druck des freien Wasserstoffs ist proportional zur gelösten Wasserstoffkonzentration, solange sich der gelöste Wasserstoff ideal verhält. Dies ist der Fall bei kleinen Konzentrationen bzw. bei hohen Temperaturen (vergl. Fig. 1a).

Bei dem atomaren Lösungsprozeß wird das Elektron an das Elektronengas abgegeben, und das Proton sitzt auf Zwischengitterplätzen, abgeschirmt von einer Elektronenwolke⁺/11/.

Die Protonen sind sowohl in den kubischen Phasen α und α' wie in der orthorhombischen β -Phase (vergl. I.2) auf Tetraederplätzen lokalisiert /12,13/ (Fig. 1a). Jede bcc-Einheitszelle des Wirtsgitters enthält 12 Tetraederplätze, die aber aufgrund ihrer Symmetrie nicht äquivalent sind. Man unterscheidet x, y und z-Plätze (Fig. 1b).

Die Protonen verursachen Verschiebungen der Metallatome von ihren Gleichgewichtslagen; dies führt zu einer Volumenänderung des Kristalls /14/. Trotz der tetragonalen Symmetrie der Zwischengitterplätze ist das langreichweitige Verzerrungsfeld um ein Proton näherungsweise kubisch. Dies wurde durch die Symmetrie der Verzerrungsstreuung (Huangstreuung) in der Nähe von Bragg-Reflexen /15/ und durch das Fehlen eines Snoek-Effektes von Wasserstoff in Niob nachgewiesen /16/.

+ In den folgenden Abschnitten wird abwechselnd von Wasserstoffatomen bzw. Protonen gesprochen. Gemeint sind aber immer die elektronisch abgeschirmten Protonen.

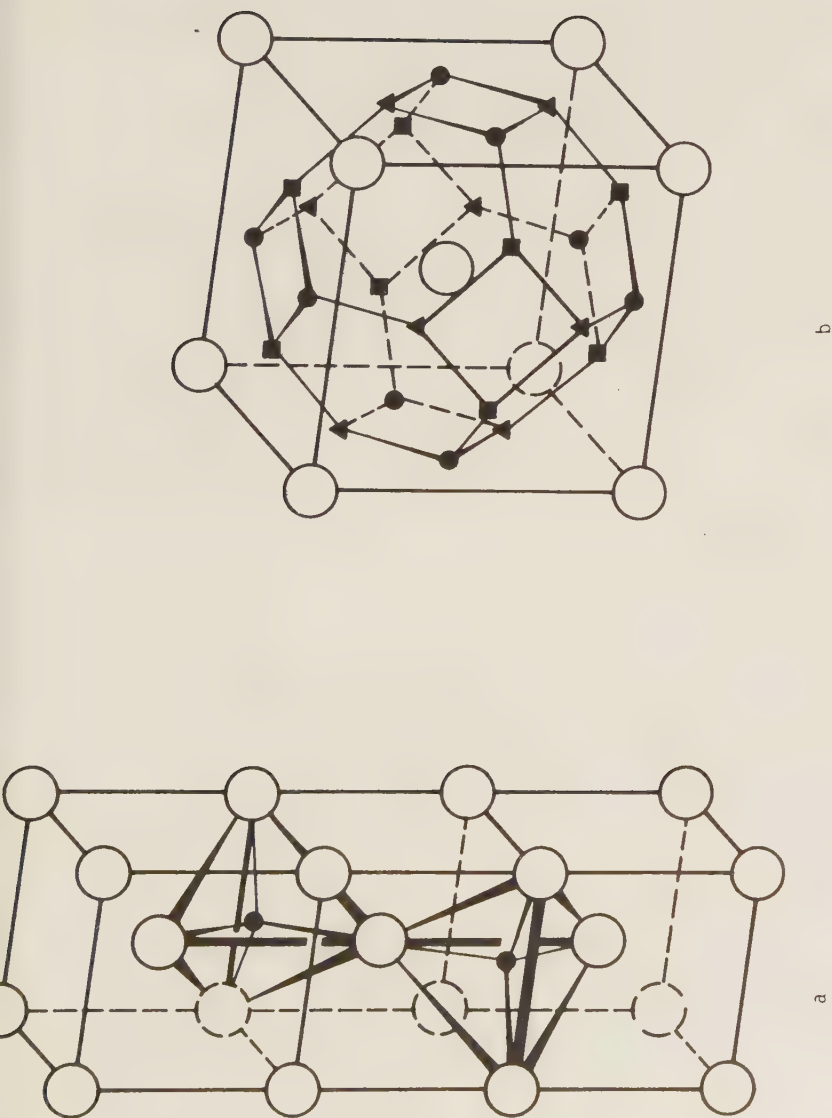


Fig. 1 Tetraederplätze im kubisch raumzentrierten Gitter
a) unregelmässiger Tetraeder der Wirtsgitteratome um einen Zwischengitterplatz
b) mögliche Tetraederplätze in einer Einheitszelle:
■ x-Plätze, ● y-Plätze, ▲ z-Plätze

Die Protonen führen im Wirtsgitter zwei Bewegungsarten aus: Translationsbewegungen und Oszillation. Der große Massenunterschied von H und Nb hat zur Folge, daß die Schwingungen der Protonen auf ihren Zwischengitterplätzen nicht an die des Wirtsgitters ankoppeln. Außerdem zeigen die Schwingungen der Wasserstoffatome keine Dispersion /17/, so daß die Kopplung unter den Wasserstoffatomen ebenfalls gering sein muß. Man kann daher den Wasserstoff in guter Näherung als Einstein-Oszillator betrachten.

Neben den Schwingungen führt der Wasserstoff sehr schnelle Platzwechsel aus. Die Sprungfrequenz bei Raumtemperatur beträgt ca. $5 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$, und die Diffusionskonstante ist $8.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}/18/$. Die Diffusionskonstante ist damit um 15-20 Größenordnungen größer als für Stickstoff in Niob bei der gleichen Temperatur /19/. Aufgrund dieser hohen Beweglichkeit unterscheidet sich der Wasserstoff von allen anderen Legierungsbestandteilen in Metallen. Durch die kurzen Relaxationszeiten ist es möglich, thermodynamische Gleichgewichtseigenschaften des metallisch gelösten Wasserstoffs, wie z.B. das Phasendiagramm und die Dichtefluktuationen der Protonen zu untersuchen.

2. Gittergasmodell

Wasserstoff in Metallen wurde schon früh als eine Realisation des Gittergas-Modells aufgefaßt /20/. In der Tat kann man aufgrund der hohen Beweglichkeit des Wasserstoffes eher von einem Einkomponentensystem "Wasserstoff in Niob" sprechen als von einer interstitiellen Legierung NbH /1/. Das Wirtsgitter gibt den Raum vor, in dem sich die Protonen auf definierten Plätzen bewegen können. Ähnlich wie in realen Gasen treten auch im Wasserstoff-Gittergas Phasenumwandlungen auf, wenn man zu höheren Wasserstoffkonzentrationen oder zu tieferen Temperaturen übergeht. In Fig. 2 ist die Temperatur-Dichte Projektion des allgemeinen dreidimensionalen Zustandsdiagramms für ein freies, reales Gas schematisch dargestellt. Im Vergleich dazu wurde in Fig. 3 das Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob skizziert.

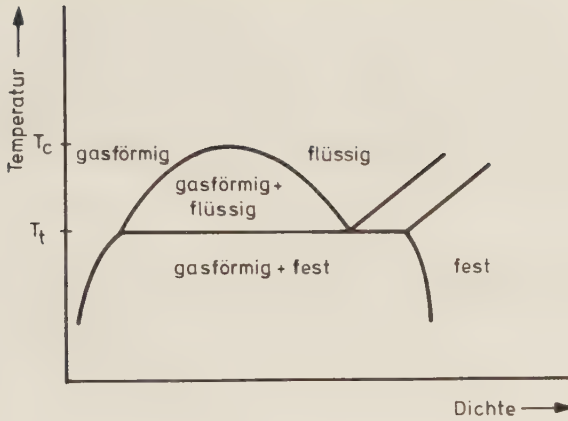


Fig. 2 Temperatur-Dichte Phasendiagramm eines realen Gases

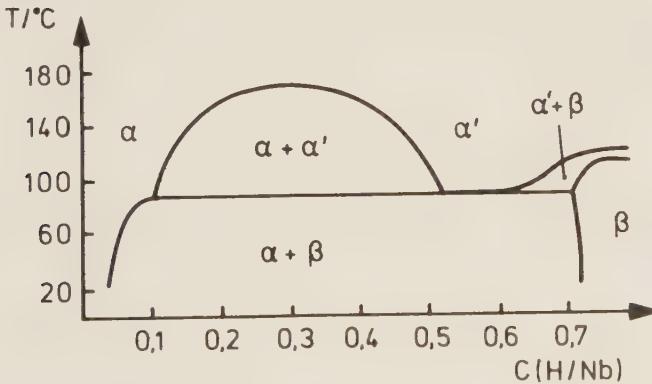


Fig. 3 Schematisiertes Phasendiagramm von Niob-Wasserstoff
(vergl. Fig. 28)

Die große topologische Ähnlichkeit der Phasendiagramme ist augenfällig. Die drei Phasen α , α' und β entsprechen der gasförmigen, flüssigen und festen Phase.

In der α und α' Phase sind die Protonen statistisch auf die verschiedenen Tetraederplätze verteilt, so daß das Wirtsgitter in beiden Phasen seine kubisch raumzentrierte Struktur behält. Die Phasen unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen.

In der β -Phase ordnen sich die Wasserstoffatome in ganz bestimmter Weise auf z-Tetraederplätzen an und bilden im Wirtsgitter eine langreichweitige Ordnung /12/. Mit der Ordnung ist eine strukturelle Umwandlung des Gitters von kubisch raumzentriert nach orthorhombisch flächenzentriert verbunden /7,21-23/. Im Vergleich zur ungeordneten α bzw. α' Phase ist in der β -Phase die Sprungfrequenz um ca. drei Größenordnungen reduziert /24/.⁺

Aufgrund der geschilderten Tatsachen ist es naheliegend, die α Phase als Gittergas, die α' Phase als Gitterflüssigkeit und die β -Phase als Gitterkristall zu bezeichnen.

Im Gegensatz zu freien realen Gasen sollte es prinzipiell möglich sein, an dem Gittergas kritische Fluktuationen am kritischen Punkt ohne den störenden Einfluß des Gravitationsfeldes oder das konvektionsfreie Schmelzen des Gitterkristalls (β -Phase) zu untersuchen.

Der direkte Vergleich sowohl mit dem freien Gas wie mit dem Gittergasmodell muß jedoch modifiziert werden. Im Gittergasmodell stellt das Gitter eine starre Hilfskonstruktion dar, die das Abzählen von Konfigurationen erleichtert. Das reale Wirtsgitter ist dagegen deformierbar; durch die Protonen werden langreichweitige Verzerrungsfelder erzeugt. Nach Alefeld /1 - 3/ ist das deformierbare Gitter die Ursache für eine elastische Wechselwirkung unter den Protonen und diese wiederum ist verantwortlich für den α - α' Phasenübergang von Wasserstoff in Niob. In 1.3. wird das Konzept der elastischen Wechselwirkung kurz dargelegt, in 1.4 die Phasenumwandlung und in 1.5 die spinodale Entmischung diskutiert.

Neben der β Phase, die einer stöchiometrischen Zusammensetzung NbH_{1-x} ($x=0-0,3$) entspricht, kommen bei anderen Verhältnissen noch weitere geordnete Strukturen vor, die aber hier nicht besprochen werden sollen (vergl. dazu /25/).

3. Elastische Wechselwirkung

Die Theorie der elastischen Wechselwirkung unter besonderer Berücksichtigung der makroskopischen Dichtemoden der interstitiellen Protonen ist erstmals von Wagner und Horner explizit dargelegt worden /4/. Eine zusammenfassende Übersicht findet man in /26/.

Die folgende Darstellung der elastischen Wechselwirkung wie auch der Phasenübergänge in I.4 lehnt sich an diese Arbeiten an und wird nur insoweit ausgeführt, als hier für das Verständnis der Phasenübergänge von Wasserstoff in Niob notwendig ist.

Die Protonen im Wirtsgitter können auf zwei Arten miteinander wechselwirken: einmal durch die direkte elektronische Wechselwirkung und zum anderen durch eine indirekte Wechselwirkung über die Metallionen. Für den ersten Fall nimmt man an, dass sie von kurzer Reichweite ist /4/. Die indirekte Wechselwirkung beinhaltet die eigentliche elastische Wechselwirkung zwischen den Protonen. Weiter unten wird gezeigt, dass diese attraktiv ist und eine makroskopische Reichweite hat.

Der Energieunterschied eines Körpers vor und nach einer elastischen Deformation ist in einer gittertheoretischen Beschreibung in harmonischer Näherung gegeben durch:

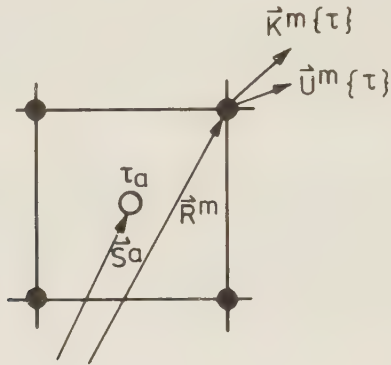
$$U = \frac{1}{2} \vec{U}^m \phi^{mn} \vec{U}^n \quad (1)$$

$\vec{U}^m, \vec{U}^n$ sind die Verschiebungen der Atome m, n aus ihren Gleichgewichtslagen $\vec{R}^m, \vec{R}^n$. ϕ^{mn} sind die Kraftkonstanten.

Für den Fall, daß die gleiche Deformation nicht durch äußere Kräfte, sondern durch die gelösten Protonen, d.h. durch Volumenkräfte hervorgerufen wird, kann man sich die Verschiebungen $\vec{U}^m$ durch die Kanzaki-Kräfte $\vec{K}^m$ entstanden denken /27/:

$$\vec{K}^m_{\{\tau\}} = \phi^{mn} \vec{U}^m_{\{\tau\}} \quad (2)$$

Dabei hängen $\vec{K}^m\{\tau\}$ und $\vec{U}^m\{\tau\}$ von der Besetzungszahlkonfiguration $\{\tau\}$ der Protonen auf den Tetraederplätzen ab,



und $\tau_a = 0,1$ ist die Besetzungszahl eines Zwischengitterplatzes a . ϕ^m sind die Kraftkonstanten des idealen Kristalls. Die Kanzaki-Kräfte entsprechen daher nicht den wirklich auftretenden Kräften, sondern sind an die Bedingung geknüpft, daß sie im defektfreien Kristall die gleichen Verschiebungen bewirken, wie die Defekte selbst. Das erste Moment der Kraftverteilung ist durch den Doppelkraft-tensor gegeben:

$$P_{ij} = \sum_m (R_i^m - S_i^a) K_j^m \tau_a \quad (3)$$

$R^m - S^a$ sind die Gleichgewichtsabstände zwischen den Wirtsgitteratomen und den Defekten im unrelaxierten Gitter. Die Summation erstreckt sich über die nächsten Nachbarschalen um einen Defekt.

Die Spur des Doppelkrafttensors ist experimentell über die Volumen- bzw. Gitterkonstantenänderung bestimmbar:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{c}{\Omega} K_T S p P \quad (4)$$

Dabei ist c die Defektkonzentration als Atomzahlverhältnis H/Metall, Ω das Atomvolumen, das im bcc Gitter $a^3/2$ entspricht, und $K_T = 3/(C_{11} + 2C_{12})$ ist die isotherme Kompressibilität des defektfreien Gitters.

Die Protonen leisten bei der Verschiebung der Gitteratome Arbeit:

$$A = \vec{K}^m \{ \tau \} \cdot \vec{U}^m \{ \tau \} \quad (5)$$

Die Differenz zwischen der Energie, die aufgewandt werden muß, um einen Körper durch äußere Kräfte elastisch zu deformieren und der Energie, die man benötigt, um die gleiche Deformation durch Volumenkraften (Defekteinschlüsse) zu erreichen, stellt die elastische Energie dar, die in der Wechselwirkung der Defekte gespeichert ist. Mit (2) folgt:

$$\begin{aligned} H_{el} &= \frac{1}{2} \vec{U}^m \delta^{mn} \vec{U}^n - \vec{K}^m \{ \tau \} \cdot \vec{U}^m \{ \tau \} \\ &= - \frac{1}{2} \vec{K}^m \{ \tau \} \cdot \vec{U}^m \{ \tau \} \end{aligned} \quad (6)$$

Aus Gleichung (6) ist ersichtlich, daß die elastische Energie nicht nur von der Besetzungszahl eines einzelnen Zwischengitterplatzes abhängt, sondern von der gesamten Besetzungszahlkonfiguration $\{ \tau \}$. Darin kommt zweierlei zum Ausdruck:

- a) Die elastische Energie der Protonen hat Wechselwirkungscharakter, denn das Verschiebungsfeld eines Protons an einem Ort ruft Kräfte an einem anderen Ort hervor, und diese wiederum wirken über die Verschiebungen auf das erste zurück.
- b) Die elastische Energie hat eine makroskopische Reichweite, denn die Verschiebung des Atoms m hängt nicht von der Besetzung eines Zwischengitterplatzes in nächster Nachbarschaft ab, sondern von der gesamten Besetzungskonfiguration im Kristall.

Da im folgenden nicht Einzeldefekte, sondern größere Wasserstoffkonzentrationen ($c \approx 0.3 \text{ H/Nb}$) interessieren, ist eine Kontinuumsbeschreibung der elastischen Wechselwirkung berechtigt /4/.

Die Kontinuumsversion von (6) lautet:

$$H_{el} = - \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) P_{ij}(\vec{r}) \epsilon_{ij}(\vec{r}, \{ \rho(\vec{r}) \}) dV. \quad (7)$$

Dabei ist das Verzerrungsfeld

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} [\partial_i u_j(\vec{r}) + \partial_j u_i(\vec{r})]$$

eine Funktion vom Ort $\vec{r}$ und von der Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ der Protonen im Kristall. Zu gegebenem $\rho(\vec{r})$ wird die dazugehörige Verzerrung aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\partial_j \sigma_{ij}(\vec{r}) = 0 \quad \vec{r} \text{ in } V \quad (8)$$

und Randbedingung

$$n_j \sigma_{ij}(\vec{r}) = 0 \quad \vec{r} \text{ auf } F \quad (9)$$

bestimmt, wobei

$$\sigma_{ij}(\vec{r}) = C_{ijkl} \epsilon_{kl}(\vec{r}) - \rho(\vec{r}) P_{ij} \text{ ist.} \quad (10)$$

Neben der Gleichgewichtsbedingung und der Randbedingung müssen die zu einer Dichteverteilung auftretenden Verzerrungen noch die sog. Kompatibilitätsbedingung erfüllen:

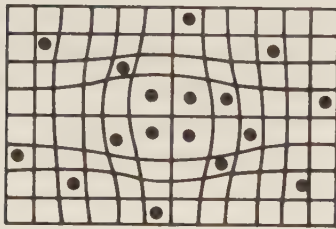
$$\partial_i \partial_j \epsilon_{kl} + \partial_k \partial_l \epsilon_{ij} - \partial_l \partial_j \epsilon_{ki} - \partial_k \partial_i \epsilon_{lj} = 0 \quad (11)$$

Die Bedingung stellt sicher, daß die Verzerrungen im ganzen Kristall aus einem stetig differenzierbaren Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ folgen. Ist dies der Fall, dann spricht man von einem kohärenten Zustand des Kristalls; andernfalls, wenn z.B. Versetzungen das stetige Verschiebungsfeld unterbrechen, spricht man von einem inkohärenten Zustand.

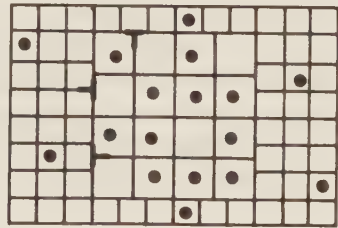
Anschaulich kann man sich den kohärenten und inkohärenten Zustand des Kristalls folgendermaßen vorstellen: Zu einer beliebigen inhomogenen Dichteverteilung der Protonen im Kristall sind im kohärenten Zustand die Gitterebenen inhomogen verzerrt, aber zusammenhängend. Die inhomogene Verzerrungen hat langreichweitige Spannungen, sog. Kohärenzspannungen im Kristall zur Folge. Sie sind umso größer, je schneller die Dichte der

Protonen räumlich variiert, d.h., je größer der Dichtegradient ist. Aufgrund solcher Dichtefluktuationen können die Kohärenzspannungen größer werden als die kritische Schubspannung. Dann werden Versetzungen gebildet und der Kristall wird inkohärent.

Im inkohärenten Zustand ist die Dichteverteilung bzw. die Gitterverzerrung lokal homogen (vergl. Skizze).



kohärenter



inkohärenter

Zustand des Kristalls

Der kohärente Zustand entspricht also einem elastisch verformten Gitter, in dem langreichweitige Kohärenzspannungen auftreten. Die Kohärenzspannungen hängen über die Randbedingung von der Probengeometrie ab. Im inkohärenten Zustand ist der Kristall plastisch verformt; Versetzungen haben die Spannungen abgebaut. Da der Zustand kohärenzspannungsfrei ist, hängt er im Gegensatz zum kohärenten Zustand nicht von der Geometrie des Kristalls ab.

Die Gleichgewichtsbedingung (8) läßt sich auf triviale Weise erfüllen:

$$\sigma_{ij} = 0$$

Mit (10) folgt dann:

$$c_{ijkl} \epsilon_{kl}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) p_{ij}$$

oder

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) S_{ijkl} p_{kl} \quad (12)$$

Die so gewonnene Verzerrung wird im allgemeinen nicht die Bedingung (11) erfüllen, d.h., der spannungslose Zustand zu einer gegebenen Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ ist, wie oben dargelegt, nur im inkohärenten Zustand des Kristalls realisierbar.

In zwei Fällen wird die Kompatibilitätsbedingung trotzdem erfüllt, und zwar dann, wenn $\epsilon_{ij} = \text{const.}$ oder $\partial_i \epsilon_{ij} = \text{const.}$ ist. Da $\epsilon_{ij}(\vec{r})$ und $\rho(\vec{r})$ linear voneinander abhängen, bedeutet dies, daß für eine homogene Dichteverteilung und für einen konstanten Dichtegradienten der kohärente Zustand kohärenzspannungsfrei ist. In allen anderen Fällen treten Kohärenzspannungen auf. Man kann daher folgende Fallunterscheidung machen:

- | | |
|---|--|
| | 1. $\rho(\vec{r}) = \text{const.}$ |
| a. $\sigma_{ij}(\vec{r}) = 0, \vec{r} \text{ in } V$ | 2. $\partial \rho / \partial r = \text{const.}$ |
| | 3. inkohärenter Kristall,
$\rho(\vec{r})$ lokal konstant. |
| b. $\sigma_{ij}(\vec{r}) \neq 0, \vec{r} \text{ in } V$ | für eine beliebige Dichte-
verteilung $\rho(\vec{r})$ |

Im folgenden wird die Berechnung der elastischen Energie für eine beliebige Defektverteilung kurz angedeutet:

In die Gleichgewichtsbedingung (8) und Randbedingung (9) gehen die Verzerrung $\epsilon_{ij}(\vec{r})$ und die Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ linear ein, so daß folgender Ansatz, der ϵ_{ij} linear mit ρ verknüpft, möglich ist /4/:

$$\epsilon_{ij}(\vec{r}) = \int dV' W_{ijkl}(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') p_{kl} \quad (13)$$

Einsetzen in (7) liefert die elastische Energie

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \iint dV dV' \rho(\vec{r}) W(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (14)$$

mit

$$W(\vec{r}, \vec{r}') = P_{ij} W_{ijkl}(\vec{r}, \vec{r}') P_{kl} \quad (15)$$

Die Aufgabe besteht nun darin, $W(\vec{r}, \vec{r}')$ für eine beliebige Dichteverteilung zu berechnen. Wie oben wird wieder zwischen einem kohärenten und inkohärenten Zustand des Kristalls unterschieden:

a. Im inkohärenten Zustand folgt aus dem Vergleich von (12) mit (13):

$$W_{ijkl}^{ink.}(\vec{r}, \vec{r}') = S_{ijkl} \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (16)$$

und mit (15) erhält man aus (14):

$$H_{el} = -\frac{1}{2} P_{ij} S_{ijkl} P_{kl} \int \rho^2(\vec{r}) dV \quad (17)$$

Im Fall isotrop verzerrender Punktdefekte ($P_{ij} = P_0 \delta_{ij}$) in kubischen Kristallen ist

$$H_{el} = -\frac{1}{2} P_0^2 K_T \int \rho^2(\vec{r}) dV \quad (18)$$

b. Im kohärenten Zustand des Kristalls wird zur Berechnung der elastischen Energie für eine beliebige Defektverteilung das Konzept der elastischen Moden eingeführt /4,28/.

Mit dem reellen, symmetrischen Kern $W(\vec{r}, \vec{r}')$ kann ein Eigenwertproblem formuliert werden:

$$\int W(\vec{r}, \vec{r}') \psi_L(\vec{r}') dV' = E_L \psi_L(\vec{r}). \quad (19)$$

Dabei erfüllen die reellen Eigenfunktionen $\psi_L(\vec{r})$ die Orthogonalitätsbedingung

$$\int \psi_L(\vec{r}) \psi_L(\vec{r}) dV = \delta_{LL}, \quad (20)$$

und die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_L \psi_L(\vec{r}) \psi_L(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (21)$$

Damit folgt aus (19)

$$W(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_L E_L \psi_L(\vec{r}) \psi_L(\vec{r}'), \quad (22)$$

und mit der Entwicklung der Dichteverteilung nach dem vollständigen Satz der Eigenfunktionen

$$\rho(\vec{r}) = \sum_L \rho_L \psi_L(\vec{r}) \quad (23)$$

kann die elastische Energie geschrieben werden:

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_L E_L \rho_L^2 \quad (24).$$

Die Summation erstreckt sich über die sogenannten Eigenmoden der elastischen Wechselwirkung mit den Energieeigenwerten E_L .

Dabei unterscheidet man zwischen den makroskopischen Moden $\{\psi_j(\vec{r}), E_j\}$, die von der Randbedingung abhängen, und den Volumenmoden $\{\psi_q(\vec{r}), E_q\}$, deren Energieeigenwerte unabhängig von der Randbedingung sind.

In (24) tritt die Ortsabhängigkeit der elastischen Energie nicht mehr explizit auf. Jede Änderung der Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ wird aber ein anderes Modenspektrum erzeugen und so zu einer anderen elastischen Energie führen.

Für den Fall einer elastisch isotropen Kugel und unter der Annahme isotrop verzerrender Punktdefekte ($P_{ij} = P_0 \delta_{ij}$), haben Wagner und Horner die Eigenfunktionen der makroskopischen Moden ($j = (l, m)$) und die Energieeigenwerte E_l exakt angegeben /4/. Die Eigenfunktionen sind gegeben durch

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = \left(\frac{2l+3}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{R}\right)^l Y_{lm}(\Omega) \quad (25)$$

mit dem Kugelradius R und den Kugelfunktionen Y_{lm} .

Die Eigenwerte zu den Eigenmoden sind

$$E_l = \frac{(2l^2+4l+3) P_0^2}{C_{12}(2l^2+4l+3) + 2C_{44}(l^2+l+1)} \quad (26)$$

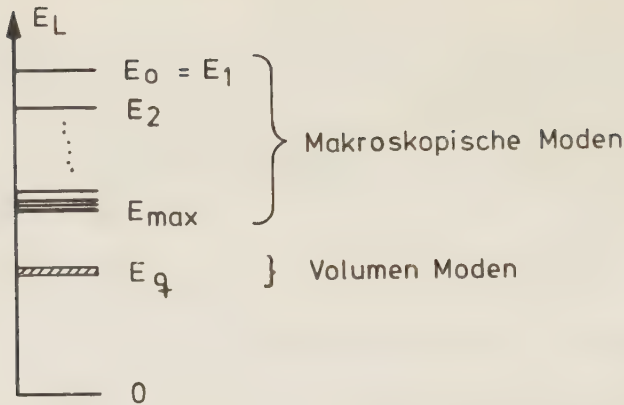
$$l = 0, 1, 2, \dots$$

Mit den Stabilitätsbedingungen $C_{44}, C_{11}, C_{11}+2C_{12} > 0$ findet man:

$$E_0 = E_1 = P_0^2 K_T > E_2 \dots \dots \dots > \frac{P_0^2}{C_{12}+C_{44}} > 0 \quad (27)$$

Obwohl die Eigenwerte E_l von der speziell gewählten Randbedingung (Kugel, freie Oberfläche) abhängen, können doch aus diesen Ergebnissen allgemeine Aussagen für beliebige Probengeometrie getroffen werden, die sich folgendermaßen zusammenfassen lassen:

1. Die Dichtemoden $l = 0$ und $l = 1$ entsprechen einer homogenen Dichteverteilung bzw. einem konstanten Gradienten mit den Energieeigenwerten E_0 bzw. E_1 . Da beide Moden kohärenzspannungsfrei sind, sind ihre Energien entartet und haben den größten Eigenwert.
2. Die homogene Dilatationsmode und der konstante Dichtegradient sind kohärenzspannungsfrei und daher unabhängig von der gewählten Probengeometrie. Sie sollten in allen Körpern mit den gleichen Energien auftreten.



3. Alle Dichtemoden mit $l > 1$ sind ebenfalls makroskopische Dichtemoden in dem Sinne, daß sie sich über die gesamte Probendimension erstrecken. Da sie aber mit Kohärenzspannungen verbunden sind, hängt ihre spezielle Gestalt von der gewählten Probengeometrie ab. Ihnen entsprechen Energiewerte, die grundsätzlich kleiner sind als E_0 und E_1 .
4. Alle Energieeigenwerte sind positiv und liefern damit eine attraktive elastische Wechselwirkung.
5. Das Spektrum der Energieeigenwerte ist diskret und strebt für $l \rightarrow \infty$ einem Grenzwert zu.
6. Neben den makroskopischen Moden existieren noch sog. Volumen-Moden, die unabhängig von der Randbedingung sind. Sie haben die Form von ebenen Wellen. Ihre Energieeigenwerte liegen unter dem kleinsten makroskopischen Eigenwert.

4. Phasenübergang α - α' im kohärenten und inkohärenten Metall-Wasserstoff System

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass zwischen den interstitiellen Protonen im Metall eine attraktive elastische Wechselwirkung existiert. Bei geeigneten Temperaturen und Konzentrationen führt diese Wechselwirkung zu Phasenübergängen, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Bei einer konstanten Gesamtdichte ρ von Protonen im Metall ist im thermodynamischen Gleichgewicht die freie Energie des Systems minimal. Unter der Nebenbedingung

$$\bar{\rho} = \frac{1}{V} \int \rho(\vec{r}) \, dV = N_H/V \quad (28)$$

ist durch Variation von $\rho(\vec{r})$ das Minimum der freien Energie F zu bestimmen:

$$F(T, V, N_H) = \min_{\rho(\vec{r})} \left[K_B T \int f(\rho(\vec{r})) \, dV - \frac{1}{2} V \sum_L M_L \rho_L^2 \right] \quad (29)$$

$K_B T \int f(\rho(\vec{r})) \, dV$ enthält alle kurzreichweitigen Beiträge zur freien Energie, sowohl die kurzreichweitige elastische wie elektronische Energie. $f(\rho(\vec{r}))$ stellt daher die freie Energie eines Referenzsystems dar, in dem keine makroskopischen Anteile mehr enthalten sind. Aus diesem Grund hängt die Funktion $f(\rho(\vec{r}))$ nur noch von der lokalen Dichte, aber nicht von der Randbedingung ab.

Der 2. Term in (29) enthält die elastische Wechselwirkung (24), wobei die kurzreichweitige elastische Wechselwirkung abgezogen wurde. Für isotrope Materialien gilt für die Eigenwerte /24/:

$$M_L = E_L - \frac{p_0^2}{c_{11}} \quad (30)$$

Entwicklung von $f(\rho(\vec{r}))$ um $\bar{\rho}$, unter Berücksichtigung der Nebenbedingung (28), liefert bis zur 2. Ordnung:

$$\int f(\rho(\vec{r})) dV = V f(\bar{\rho}) + \frac{1}{2} V f_2(\bar{\rho}) \sum_{L>0} \rho_L^2 + \dots \quad (31)$$

Mit

$$\sum_L M_L \rho_L^2 = M_0 \rho_0^2 + \sum_{L>0} M_L \rho_L^2$$

findet man für die freie Energie

$$\frac{F}{V} = k_B T f_0(\bar{\rho}) - \frac{1}{2} M_0 \rho_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{L>0} [k_B T f_2(\bar{\rho}) - M_L] \rho_L^2 + \dots \quad (32)$$

wobei $f_n = \left(\partial^n f(\rho) / \partial \rho^n \right)_{\rho=\bar{\rho}}$ ist.

Gleichung (32) hat die Landau-Form der freien Energie in der Nähe des kritischen Punktes /29/:

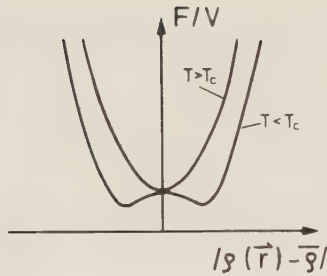
$$f = f_0 + a (T - T_c) m^2 + b m^4 + \dots \quad (33)$$

Dem Ordnungsparameter m entspricht hier der Entwicklungskoeffizient der Dichtefluktuation ρ_L , und $a(T-T_c)$ ist mit $[k_B T f_2(\bar{\rho}) - M_L]$ zu identifizieren.

Oberhalb des kritischen Punktes ist damit

$$[k_B T f_2(\bar{\rho}) - M_L] > 0 \text{ für } T > T_c \quad (34)$$

und die freie Energie wird minimalisiert durch eine konstante Dichte $\bar{\rho}$, so daß $\rho_L = 0$ für $L>0$ ist.



Die Spinodale, die die Grenzkurve zum thermodynamisch instabilen Gebiet bezüglich der Eigenmode L darstellt, findet man aus der Bedingung:

$$K_B T_S^L f_2(\bar{\rho}) - M_L = 0 \quad (35)$$

und damit

$$K_B T_S^L = M_L / f_2(\bar{\rho}) \quad (36)$$

wobei T_S die Spinodaltemperatur ist.

Wird in $f(\bar{\rho})$ die kurzreichweitige abstoßende Wechselwirkung durch eine maximale Wasserstoffdichte $\rho_{\max}$ berücksichtigt und setzt man $f(\bar{\rho})$ näherungsweise gleich der Konfigurationsentropie, dann ist /4/:

$$f(\bar{\rho}) = \bar{\rho} \ln \frac{\bar{\rho}}{\rho_{\max}} + (\rho_{\max} - \bar{\rho}) \ln \left(1 - \frac{\bar{\rho}}{\rho_{\max}} \right) \quad (37)$$

Die kritische Dichte folgt aus $f_3(\bar{\rho}) = 0$ und liefert $\bar{\rho} = \rho_{\max}/2$.
Damit wird

$$f_2(\bar{\rho}) = \frac{4}{\rho_{\max}} \quad (38)$$

Mit (27) und (30) ist

$$M_0 = M_1 = \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{11} K_T} \right) P_0^2 K_T = \gamma P_0^2 K_T \quad (39)$$

und mit (36), (38) und (39) erhält man für die kritische Temperatur

$$K_B T_C^0 = \frac{1}{4} \gamma p_0^2 K_T \rho_{\max} \quad (40)$$

Dabei ist $\rho_{\max} = C_{\max}/\Omega$. Ω ist das Atomvolumen ($= a^3/2$ im bcc-Gitter), die maximale Konzentration ist durch $c_{\max} = 2 c_C$ gegeben, wobei c_C die kritische Konzentration ist. Damit erhält man aus (40):

$$K_B T_C^0 = \frac{\gamma p_0^2 K_T}{3 a} c_C \quad (41)$$

Die homogene Dilatationsmode und der konstante Dichtegradient haben die größten Energieeigenwerte $M_0 = M_1$ (vergl. I.3) und liefern daher die höchste kritische Temperatur. Im inkohärenten Zustand, der wie diese beiden Moden ebenfalls kohärenzspannungsfrei ist, findet man die gleiche kritische Temperatur. Daher wird die in Gleichung (41) definierte Temperatur auch häufig als inkohärente kritische Temperatur $T_C^{\text{ink.}}$ bezeichnet. Allen anderen Dichtemoden sind kritische Temperaturen, sog. Spinodalttemperaturen zugeordnet, die tiefer liegen als $T_C^{\text{ink.}}$, weil sie mit Kohärenzspannungen verbunden sind.

In einem freien realen Gas gibt es nur eine kritische Temperatur, die der Temperatur $T_C^{\text{ink.}}$ entspricht. In diesem Fall wird die freie Energie unterhalb des kritischen Punktes konkav, weil in (34) $a(T-T_C)$ negativ wird. Zur Minimalisierung der freien Energie für $T < T_C$ müssen dann in der Entwicklung (31) Terme 4. Ordnung berücksichtigt werden.

In Fig. 5a ist der Verlauf der freien Energie in Abhängigkeit von der Dichte für $T < T_C$ skizziert. Zu einer mittleren Dichte $\rho_G < \bar{\rho} < \rho_{F1}$ wird die freie Energie eines realen Gases genauso wie die des kohärenzspannungsfreien inkohärenten Zustands minimalisiert, wenn das System in zwei Phasen mit unterschiedlichen Dichten ρ und ρ zerfällt. Mit $\bar{\rho} = x \rho_G + (1-x) \rho_{F1}$ und $0 < x < 1$ findet man die freie Energie aus der Tangentenkonstruktion:

$$F^{\text{ink.}} = x F_G + (1-x) F_{F1} < F(\bar{\rho}) \quad (42)$$

Für $T < T_C$ ist F^{ink} damit niedriger als für eine konstante Dichte. Die entsprechenden Dichten liegen auf der inkohärenten Phasengrenze.

Die Tangentenkonstruktion ist nur dann zulässig, wenn das Übergangsgebiet, das die beiden homogenen Phasen trennt, im thermodynamischen Limes keinen Beitrag zur freien Energie liefert /30/. Dies ist nur für freie reale Gase bzw. für den inkohärenten Zustand von Wasserstoff in Metall der Fall. Im kohärenten Zustand erzeugt jede räumlich schnell fluktuierende Dichte $\rho(\vec{r})$ große Kohärenzspannungen. Wegen ihrer makroskopischen Reichweite gehen diese proportional zum Volumen in die freie Energie ein und können nicht vernachlässigt werden. Dichtemoden mit kleinen Wellenlängen, d.h. mit großem L , sind daher energetisch ungünstig. Andererseits setzt die Tangentenkonstruktion voraus, daß in dem schmalen Übergangsgebiet zwischen den Phasen ein ganzes Spektrum an Dichtemoden angeregt ist. Im kohärenten Zustand ist deshalb eine Tangentenkonstruktion nicht erlaubt. Für $T < T_C$ wird die freie Energie nur durch eine kleine Zahl makroskopischer Dichtemoden minimalisiert, die durch die Bedingung (36) gegeben sind.

In Fig. 5b ist die freie Energie für den Fall einer langsam variierenden, kohärenten Dichtemode schematisch wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß sie kleiner ist als für eine konstante Dichte, aber größer als im inkohärenten Zustand. Der kohärente Zustand ist daher metastabil und der eigentlich stabile Zustand ist der inkohärente. Man kann aber annehmen, daß der metastabile Zustand eine große Lebensdauer hat, solange die inneren Spannungen aufgrund der Dichteinhomogenität nicht größer als die kritische Schubspannung werden und die Kohärenz zerstören.

Kühlt man das System mit einer konstanten mittleren Dichte, z.B. mit der kritischen Dichte ρ_C ab, dann wird die räumliche Dichteverteilung kontinuierlich mit abnehmender Temperatur unter T_C^0 inhomogen, und ist gegeben durch:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_C + \sum_L \delta\rho_L \Psi(\vec{r}) \quad (43)$$

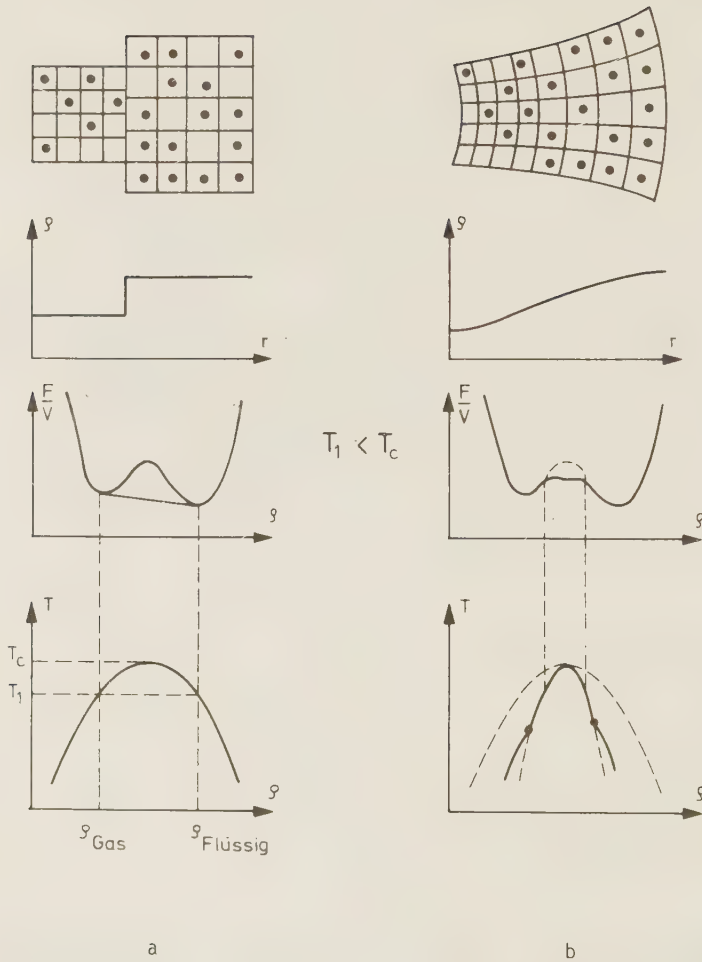


Fig. 5 Dichteverteilung, freie Energie F/V und Phasendiagramm bei einer inkohärenten (a) und kohärenten (b) Phasentrennung

wobei $\delta\rho(\vec{r}) = \sum_L \delta\rho_L \Psi(\vec{r})$ die Abweichung von der kritischen Konzentration beschreibt. Zunächst liefert nur der konstante Gradient mit $L = 1$ einen dominierenden Beitrag zur Dichteinhomogenität; mit weiterer Abkühlung unter T_C^0 kommen dann Moden mit größerem L hinzu. Die letzteren sind, wie bereits oben erwähnt, mit Kohärenzspannungen verbunden und führen schließlich bei hinreichend tiefen Temperaturen unter T_C^0 zur Zerstörung der Kohärenz.

Die Punkte auf der Spinodalen (durchgezogene Linie im T, ρ -Diagramm von Fig. 5b) kennzeichnen trikritische Punkte. Mittlere Gesamtdichten, die innerhalb dieser Punkte liegen, bleiben auch unterhalb der gestrichelt angedeuteten inkohärenten Phasengrenze homogen und werden erst beim Überschreiten der Spinodalen kontinuierlich mit abnehmender Temperatur inhomogen. Die Spinodale zwischen den trikritischen Punkten stellt damit eine Linie von Phasenübergängen 2. Ordnung dar. Für

$\bar{\rho} > \rho_{\text{trik}}$ erleidet die Dichteverteilung an der durchgezogenen Linie einen Sprung.

Aus dem Dargelegten geht hervor, daß im Vergleich zu einem normalen gasförmig-flüssig Phasenübergang der α - α' -Phasenübergang in kohärenten Metall-Wasserstoffsystemen aufgrund der langreichweitigen Natur der elastischen Wechselwirkung einige charakteristische Unterschiede aufweist, die in den folgenden Punkten zusammengefaßt sind:

1. Am kritischen Punkt treten keine kritischen Fluktuationen im üblichen Sinne mit einem Kontinuum an Wellenlängen auf; da das Modenspektrum diskret ist, werden für $\bar{\rho} = \rho_C$ und $T = T_C^0$ nur wenige makroskopische Dichtefluktuationen angeregt.
2. Unterhalb des kritischen Punktes koexistieren nicht zwei Phasen mit unterschiedlicher, aber in sich homogener Dichte; die Dichte variiert vielmehr räumlich kontinuierlich auf einer makroskopischen Skala. Nur wenige Moden mit kleinem L tragen zur Inhomogenität bei.
3. Die Inhomogenität wird kontinuierlich mit sinkender Temperatur größer.

4. Da die Eigenwerte M_L von der Randbedingung abhängen, ist der kohärente $\alpha - \alpha'$ Phasenübergang geometrieabhängig. Die Moden $L = 0$ und 1 treten zwar in allen Probengeometrien in gleicher Weise auf; die räumliche Anordnung der Phasen wird jedoch von Moden mit $L > 1$ bestimmt.
5. Mit sinkender Temperatur wachsen die Kohärenzspannungen. Werden diese größer als die kritische Schubspannung, dann erfolgt der Übergang zum inkohärenten Zustand, der gekennzeichnet ist durch diskrete Dichten ρ_α und $\rho_{\alpha'}$, die auf der inkohärenten Phasengrenze liegen.

Die Theorie der Phasenübergänge in kohärenten Metall-Wasserstoffsyste-men ist im Prinzip auch auf schwerere interstitielle Gase wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff anwendbar. Diese Gase haben allerdings so kleine Diffusionskonstanten, daß der Gleichgewichtszustand insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes in Laborzeiten nicht erreicht werden kann. Der besondere Vorteil des Wasserstoffs liegt allein in seiner hohen Beweglichkeit im Metallgitter.

Kohärente Phasentrennung verbunden mit makroskopischen Dichtefluktuationen sind nur bei kontinuierlichen Phasenübergängen $\alpha - \alpha'$ zu erwarten, aber nicht bei den zahlreichen Ordnung-Unordnung Phasenübergängen, die für stöchiometrische Verhältnisse Wasserstoff/Metall zu finden sind. Phasenübergänge vom Typ $\alpha - \alpha'$ kommen nur in Nb, Pd und PdAg-Legierungen vor. In dieser Arbeit ist der kohärente und inkohärente $\alpha - \alpha'$ Phasenübergang in Nb untersucht worden. Nb bietet im Gegensatz zu Pd den Vorteil, daß man mit einer konstanten Wasserstoffdichte arbeiten kann. Im Temperaturbereich des Phasenübergangs ist die Oberfläche von Nb mit einer Sauerstoffschicht versiegelt, so daß kein Wasserstoffaustausch mit der Umgebung stattfindet. Unter isochoren Bedingungen ist es daher möglich, den kontinuierlichen Phasenübergang am kritischen Punkt zu untersuchen.

5. Kohärente spinodale Entmischung

In I.4 wurden thermodynamische Gleichgewichtszustände der Wasserstoffdichte-Verteilung oberhalb und unterhalb des kritischen Punktes betrachtet. Es stellt sich nun die Frage, auf welche Weise nach einer Temperaturänderung der neue Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Angenommen man kühlt einen Nb-Kristall, der die mittlere Wasserstoffdichte $\bar{\rho} = \rho_c$ enthält von $T > T_c$ nur wenige Grade unter T_c ab; im T, ρ Gebiet, das von der Spinodalen begrenzt wird (Fig. 5b), ist dann das System mit einer homogenen Dichteverteilung instabil, weil die 2. Ableitung der freien Energie nach der Dichte bzw. die Kompressibilität des Gittergases negativ wird. Es setzt eine spinodale Entmischung ein, bis die Differenz der chemischen Potentiale der Teilsysteme (Phasen) ausgeglichen ist. Die Diffusionsgleichung ist gegeben durch /31/:

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}\rho, \quad (44)$$

wobei

$$D = B\rho \partial\mu/\partial\rho \quad (45)$$

ist. D ist die Diffusionskonstante, B die Beweglichkeit und μ das chemische Potential der Protonen.

Innerhalb der Spinodalen ist $\partial\mu/\partial\rho < 0$ und damit die Diffusionskonstante negativ. $\vec{j}$ und $\vec{\nabla}\rho$ sind dann gleichgerichtet, so daß eine "Aufwärts-diffusion" stattfindet: ein bereits vorhandener Konzentrationsgradient wächst mit der Zeit an.

Die spinodale Entmischung binärer Legierungen ist von Cahn /32/ untersucht worden. Als Lösung der Kontinuitätsgleichung $\partial\rho/\partial t + \text{div}\vec{j} = 0$ findet er eine sinusförmige Konzentrationsverteilung, deren Amplitude exponentiell mit der Zeit zunimmt:

$$\rho(t) = \rho(0) \exp(-\pi^2 D t / \lambda^2) \quad (46)$$

Da $D < 0$ ist, wachsen die Amplituden von Fluktuationen mit kleiner Wellenlänge schneller als solche mit großer Wellenlänge. Im weiteren Verlauf der Entmischung verschiebt sich die maximale Wachstumsrate zu größeren Wellenlängen hin, so daß die Ausscheidung eine Art Tröpfchenform annimmt.

Mit den Dichtefluktuationen sind elastische Spannungen verbunden. Cahn hat den Beitrag der elastischen Energie zur freien Energie berechnet, ohne die Randbedingung (9) zu berücksichtigen. Dies liefert eine von der Fluktuationswellenlänge unabhängige elastische Energie, die der in 1.3 erwähnten Energie der Volumen-Moden entspricht. Bei der spinodalen Entmischung werden daher die verschiedenen Wellenlängen

nur durch ihre unterschiedlichen Relaxationszeiten selektiert

In binären Legierungen mit Diffusionskonstanten in der Größenordnung von $D \approx 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ist diese Näherung berechtigt, weil nur Fluktuationswellenlängen $\lambda \sim 10 - 100 \text{ \AA}$ Relaxationszeiten $\tau \sim \lambda^2 / 10^{-16} \text{ sec/cm}^2$ liefern, die in Laborzeiten beobachtet werden können. Damit ist λ wesentlich kleiner als die Kristalldimension und es ist zulässig, die Randbedingung außer acht zu lassen. Die Fluktuationen mit makroskopischer Wellenlänge sind praktisch eingefroren.

Im Gegensatz dazu liegen die Relaxationszeiten für die Volumen-Moden von Wasserstoff in Niob auf Grund der großen Diffusionskonstanten ($D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$) in der Größenordnung von Mikrosekunden; nach einer Temperaturänderung relaxieren die Volumen-Moden instantan auf ihren neuen Gleichgewichtswert. Darüber hinaus spielen die makroskopischen Dichtefluktuationen im Temperaturbereich unterhalb des kritischen Punktes eine dominierende Rolle.

Janssen /5/ hat unter Berücksichtigung der langreichweitigen elastischen Wechselwirkung der Protonen im Metall die Cahn'sche Beschreibung der spinodalen Entmischung in Hinblick auf die makroskopischen Dichtefluktuationen erweitert. Kühlt man das Metall-Wasserstoff-System von einem homogenen Ausgangszustand $\bar{\rho} = \rho_c$ oberhalb des kritischen Punktes ein paar Grade unter T_c ab, dann werden nur wenige makroskopische Dichtefluktuationen instabil. Im Gegensatz zur Cahn'schen Theorie der spinodalen Entmischung entspricht der neue Gleichgewichtszustand einer makroskopisch langsam variierenden Dichteverteilung der Protonen über die gesamte Probendimension, ohne scharfe Grenzflächen zwischen den Phasen. Im frühen Stadium der spinodalen Entmischung erhält Janssen aus der linearisierten Diffusionsgleichung

$$\rho_j(t) = \rho_j(0) e^{t/\tau_j} \quad (47)$$

d.h. die Fluktuationsamplitude der Dichtemode j nimmt ebenfalls exponentiell mit der Zeit zu, aber im Gegensatz zu Gleichung (46) wachsen hier nur die Amplituden der Moden an, die auf Grund der Temperatur $T < T_j$ (ρ_c) instabil sind. Im späteren Stadium der Entmischung wird das exponentielle Wachstum durch nichtlineare Terme in der Diffusionsgleichung begrenzt.

Burkhardt und Wöger /34/ haben für den Fall einer Nb-Kugel die Relaxationszeiten zu einer kohärenten spinodalen Entmischung der Protonen durch numerische Lösung der Diffusionsgleichung berechnet, und die zeitabhängige Verschiebung der Bragg-Reflexe, gewonnen in einer dünnen Schicht an der Kugeloberfläche, untersucht. Für Temperaturen wenige Grade unter T_C erhalten sie Zeitkonstanten, die auf Grund der kritischen Verlangsamung der Diffusion und durch die makroskopischen Diffusionswege typischerweise in der Größenordnung von Stunden liegen.

6. Bragg-Streuung von Röntgenstrahlen

Zur Untersuchung der kohärenten und inkohärenten Phasentrennung von Wasserstoff in Niob wurde die Methode der Bragg-Streuung von Röntgenstrahlen angewandt. Im reziproken Gitter ist die Bragg-Bedingung für elastische Streuung erfüllt, wenn die Differenz zwischen dem Wellenzahlvektor des gestreuten Strahles $\vec{k}_f$ und dem des einfallenden Strahls $\vec{k}_i$ gleich einem reziproken Gittervektor ist:

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad (48)$$

Eine Expansion des Gitters durch den gelösten Wasserstoff ist gleichbedeutend mit einer Kontraktion des reziproken Gitters. Die Änderung des reziproken Gittervektors ist allgemein gegeben durch /34/:

$$\delta G_i(\vec{r}) = - \partial_j (G_K U_K(\vec{r})) \quad (49)$$

Im kohärenten Zustand des Gitters unterhalb des kritischen Punktes ist die Verschiebung $\vec{u}(\vec{r})$ der Gitteratome auf Grund von Dichteinhomogenitäten $\rho(\vec{r})$ eine Funktion von $\vec{r}$. Daher wird die Änderung $\delta \vec{G}(\vec{r})$ von Ort zu Ort verschieden sein. Normalerweise liegt bei Erfüllung der Bragg-Bedingung (48) konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlen über große Abstände $|\vec{R}^m - \vec{R}^n|$ zwischen den Gitteratomen m und n vor. Der Abstand wird nur durch die Dimension der Kristallite selbst beschränkt. Je nach Dichteverteilung der Protonen innerhalb eines Kristallits muß man folgende Fälle unterscheiden:

a. Homogene Dichteverteilung

Durch eine homogene Dichteverteilung $\rho(\vec{r}) = \rho$ der Protonen erfahren die Gitteratome eine mittlere Verschiebung (Gl. 12):

$$U_i(\vec{r}) = \rho S_{ijk} P_{kl} r_j \quad (50)$$

In kubischen Kristallen erhält man mit (49) die Änderung des reziproken Gittervektors:

$$\delta G_i = - \frac{1}{9} \rho K_T G_i \text{ Sp} P \quad (51)$$

bzw. die mittlere relative Gitterkonstantenänderung:

$$\frac{\Delta a}{a} = \left| \frac{\Delta G_i}{G_i} \right| = \frac{1}{9} \rho K_T \text{ Sp} P \quad (52)$$

Dabei ist $\text{Sp} P$ die Spur des Doppelkrafttensors P_{ij} , und K_T ist die isotherme Kompressibilität des Wirtsgitters.

b. Inhomogene Dichteverteilung

Falls das Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ auf Grund einer inhomogenen Dichteverteilung nichtlinear vom Ort $\vec{r}$ abhängt, ist konstruktive Interferenz nur noch über kleine Bereiche des Kristallits möglich, in denen näherungsweise $\vec{u}(\vec{r}) \sim a \vec{r}$ gesetzt werden kann. Die Gesamtintensität ergibt sich aus der Überlagerung kontinuierlich verschobener Bragg-Reflexe, entsprechend der lokal variierenden Änderung des reziproken Gittervektors $\delta \vec{G}(\vec{r})$. Im reziproken Gitter bedeutet dies eine Ausschmierung der reziproken Gitterpunkte in radialer Richtung. Die Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe ist ein Maß für die Amplitude der Dichtefluktuations. Wenn die Dichte so schnell fluktuiert, daß $\vec{u}(\vec{r})$ nur noch über eine Distanz von $|\vec{R}^m - \vec{R}^n| < 10^3 \text{ \AA}$ näherungsweise linear von $\vec{r}$ abhängt, dann kommt man in den Bereich der Teilchengrößenverbreiterung. wegen der Überlappung der Intensitäten aus benachbarten Schichten kann schließlich kein Bragg-Reflex mehr gefunden werden.

Die beiden diskutierten Fälle können direkt auf die röntgenographische Untersuchung der kohärenten und inkohärenten Phasentrennung angewandt werden (Fig. 6). Im homogenen Einphasenbereich oberhalb des kritischen Punktes liegt ein symmetrischer, schmaler Bragg-Reflex vor, der im Vergleich zum defektfreien Gitter proportional zur Wasserstoffdichte ρ verschoben ist. Unterhalb des kritischen Punktes werden durch die Dichteinhomogenitäten Verbreiterungen und Asymmetrien der Bragg-Reflexe auftreten, die mit abnehmender Temperatur anwachsen. Schließlich wird sich der Reflex beim Übergang zum inkohärenten Zustand aufspalten; die beiden Phasen α und α' mit homogenen Dichten ρ_α und $\rho_{\alpha'}$ liefern wieder symmetrische und schmale Bragg-Reflexe.

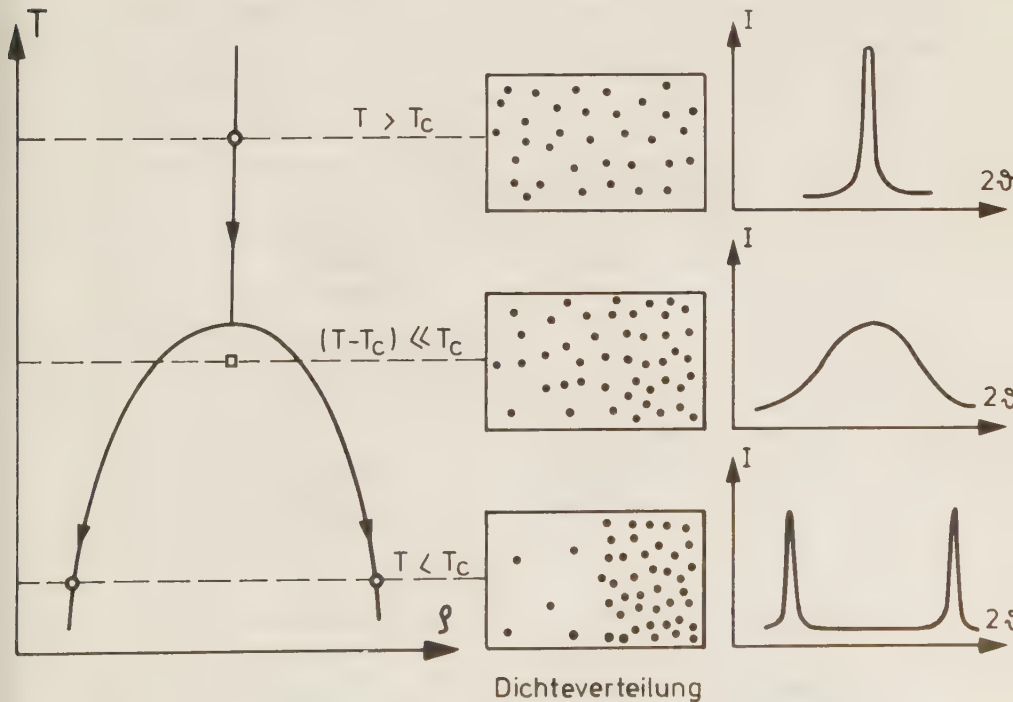


Fig. 6 Phasendiagramm, Dichteverteilung und Bragg-Reflexe im kohärenten und inkohärenten Zustand des Kristalls. Die durchgezogene Linie in der linken Spalte unterhalb von T_c deutet die inkohärente Phasengrenze an. Das Symbol $\square$ entspricht der mittleren Dichte zu der inhomogenen Dichteverteilung

II. MESSANORDNUNG UND PROBENPRÄPARATION

1. Übersicht über die Meßanordnung

Zur röntgenographischen Untersuchung der kohärenten und inkohärenten Phasentrennung von Wasserstoff in Niob wurde eine Meßapparatur aufgebaut, mit der Gitterkonstantenmessungen bis zu Temperaturen von 650°C ausgeführt werden können und die eine Beladung von Nb-Kristallen mit Wasserstoff aus der Gasphase erlaubt. Die Meßanordnung ist in Fig. 7 schematisch wiedergegeben. Die Gitterkonstantenmessungen wurden mit der Röntgen-diffraktometermethode durchgeführt. Der Kristall wird dazu in der Mitte eines Goniometers aufgestellt; während er sich mit der halben Winkelgeschwindigkeit dreht wie der Detektor ($0 : 2\theta$ scan), wird die gestreute Intensität von einem Schreiber aufgezeichnet.

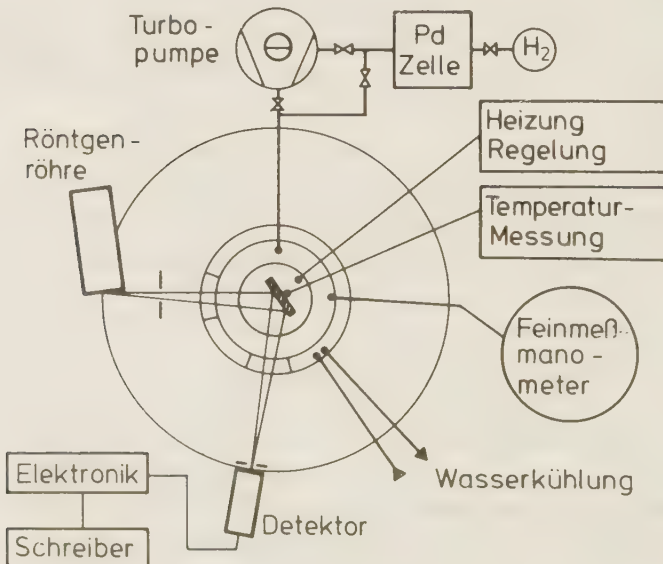


Fig. 7 Prinzipskizze der Messanordnung

Um Gitterkonstantenmessungen bei hohen Temperaturen ausführen zu können, wurde ein Ofen konstruiert, der den Kristall aufnimmt. Dieser ist von einer Vakuumhaube umgeben. An den Rezipienten ist eine Turbomolekularpumpe angeschlossen.

Die Niob-Kristalle wurden in der Meßkammer mit Wasserstoff beladen. Zunächst wird der Wasserstoff in einer Palladium-Zelle gereinigt und gelangt dann über eine Umwegleitung in den Rezipienten. An einem Feinmeßanometer kann der Wasserstoffdruck abgelesen werden. Im folgenden werden die wichtigsten Elemente der Meßanordnung näher beschrieben.

2. Röntgenstreuung

Als Röntgenquelle diente ein 1,2 kW Röntgengenerator (Seiffert) mit feststehender Anode. Es wurde wahlweise eine Cu- oder Mo-Feinstruktur-röhre (AEG, Philips) verwendet. Der Brennfleck hat, unter einem Winkel von 6° gegenüber der Anodenoberfläche betrachtet, die Maße $0,1 \times 8 \text{ mm}$. Die Röntgenstreuung erfolgte mit einem Diffraktometer (Siemens), das im $\theta: 2\theta$ scan zur Aufnahme von Bragg-Reflexen geeignet ist.

Zum Nachweis der gestreuten Röntgenstrahlen dient ein Szintillationszähler (Bicron) mit angeschlossener Elektronik, bestehend aus Vorverstärker, Linearverstärker, Diskriminator und Impulsratenmesser. An den Impulsratenmesser ist ein $y - t$ Schreiber (Metrawatt) zur Aufzeichnung der Bragg-Reflexe angeschlossen.

Die Justierung des Goniometers erfolgte nach dem üblichen Umlegeverfahren /35/. Das Auflösungsvermögen der relativen Gitterkonstantenänderung ist gegeben durch

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \right| = \text{ctg} \theta \Delta \theta$$

und ist daher im Rückstreubereich am größten. Mit dem Schreiber, der eine hohe Gleichlaufkonstanz aufwies, konnte unter optimalen Bedingungen eine relative Schwerpunktsverschiebung der Bragg-Reflexe von $\Delta \theta = 5 \times 10^{-3}$ noch festgestellt werden. Die Streuwinkel schwankten je nach verwendeter Probengeometrie und Strahlung zwischen 25° und 65° . Demnach liegt das Auflösungsvermögen zwischen 2×10^{-4} und 4×10^{-5} .

Die Gitterkonstantenänderung durch den gelösten Wasserstoff ist pro Einheitskonzentration $5.8 \times 10^{-2} / 36$. Das Auflösungsvermögen reicht damit aus, Konzentrationsänderungen von ca. 0,5% noch feststellen zu können.

Neben dem begrenzten Auflösungsvermögen spielen die temperaturabhängigen Fehler die größte Rolle. Dazu zählen:

- 1) Verschiebung der Auflagefläche des Kristalls aus der Goniometerachse, bedingt durch thermische Expansion des Ofens;
- 2) Krümmung der Probe unter der Wirkung eines Wasserstoffdichtegradienten.

Der erste Fehler wurde durch die Konstruktion des Ofens weitgehend reduziert (vergl. II.3).

Eine Krümmung der Probe tritt vorwiegend in Einkristallen auf (vergl. VI). Dieser Fehler kann nur rechnerisch bei Kenntnis des temperaturabhängigen Krümmungsradius korrigiert werden.

In beiden Fällen führt die Verschiebung der Probe zu einer Winkelveränderung

$$\Delta\theta = \frac{2S}{R} \cos \theta$$

Dabei ist S die Verschiebung der Probe aus der Goniometerachse und R der Goniometerradius. Der Fehler geht also für $\theta \rightarrow 90^\circ$ gegen Null. Aus diesem Grund wurden insbesondere bei Einkristallen hohe Streuwinkel gewählt.

Die Verwendung von monochromatisierter Röntgenstrahlung hat sich nicht als notwendig erwiesen. In den Fällen, in denen nah benachbarte Bragg-Reflexe noch aufgelöst werden mußten, wie z.B. in der β -Phase (vgl. IV.3.2), wurde die CuK_β Strahlung verwendet.

3. Meßkammer

Die Meßkammer (Fig. 8) besteht aus einer Justiervorrichtung und einem Rezipienten mit Ofeneinsatz. Sie wurde für Temperaturen bis 700°C und Drücke von -1 bis +3 bar ausgelegt, um eine in situ Beladung der Proben mit

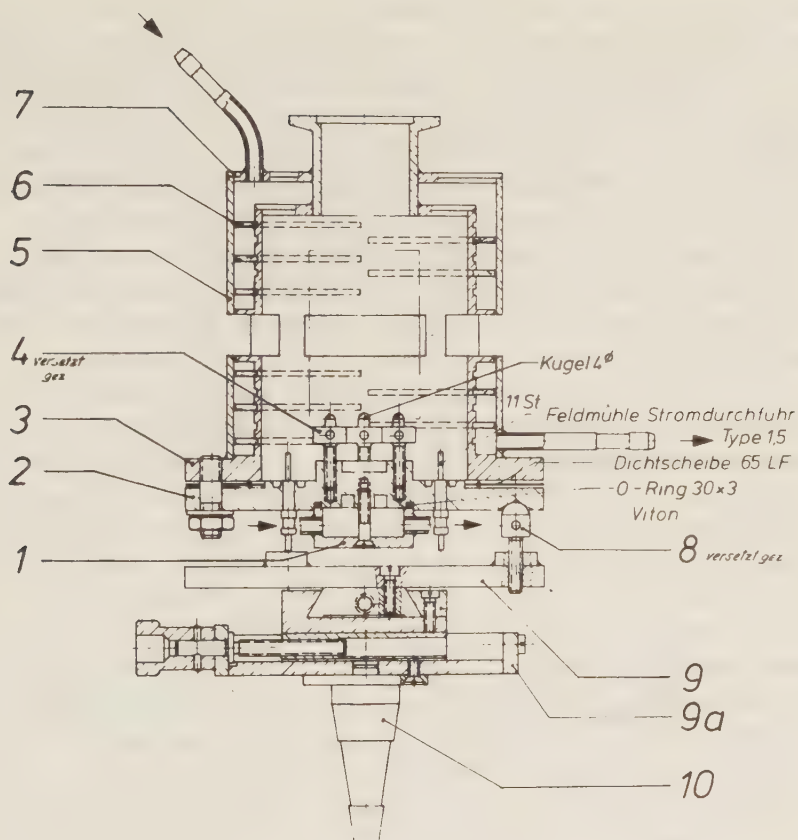


Fig. 8 Messkammer

Wasserstoff zu ermöglichen (vgl. II.7). Die Justiervorrichtung setzt sich zusammen aus Konus (10), Kreuzschlitten (9a) und Grundplatte (9). Der Konus ist kompatibel mit den Grundjustieraufbauten des Goniometers (vgl. II.2); der Kreuzschlitten dient dazu, den Kristall mit der Goniometerachse in Deckung zu bringen. Mit den Schrauben (8) wird der Rezipient auf die Höhe des Strahlengangs einjustiert, außerdem können eventuell auftretende Abweichungen von der vertikalen Achse ausgeglichen werden.

Der Rezipient besteht aus einer Bodenplatte (2) und einer Haube (5). Alle Teile des Rezipienten sind aus V2A gefertigt. Die Bodenplatte nimmt Stromdurchführungen für die elektrischen Anschlüsse des Ofens sowie vier Justierschrauben des Ofens auf (4). Sie ist gleichzeitig Dichtfläche gegen die Haube (5). In der Haube sind vier Fenster mit einem Öffnungswinkel von jeweils 60° eingelassen. Damit sind je nach Versuchsbedingungen verschiedene Strahlengeometrien möglich. Die Fenster sind mit $100\text{ }\mu\text{m}$ dicken Aluminiumfolien vakuumdicht verklebt. Die Folien müssen bei Unterdruck und während der Wasserstoffbeladung bei Überdruck dicht bleiben. Aus Sicherheitsgründen wurden sie daher während der Beladung durch eine zweite Al-Folie, die außen um die Haube gespannt wird, abgestützt. An den Vakuumstutzen im Deckel des Rezipienten ist ein flexibler Vakuumschlauch angeflanscht, der zur Turbomolekularpumpe führt. Wegen der sehr großen Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs fallen insbesondere während des Beladungsvorgangs große Wärmemengen an (ca. 500 Watt). Da dies zu einer Aufheizung des Goniometers und damit zu einer Dejustierung der Probe führen kann, muß der Rezipient gekühlt werden. Aus diesem Grund wird die Bodenplatte (1) und die Haube (5) mit Wasser gekühlt. In der doppelwandigen Haube sind Führungsbleche (6) eingeschweißt, um Aufstauungen des Wassers zu vermeiden. Das Heizsystem besteht aus zwei Teilen (Fig. 9): einem äußeren hohlzylinderförmigen Ofen (1) für die Grobregelung und einem zweiten, in den ersten eingefügten Vollzylinder (2) für die Feinregelung. In beiden Öfen sind Nuten für die Aufnahme von Heizleitern (Miniatur Mantelheizleiter NcAc 10, Philips) eingefräst (3). Der innere Ofen nimmt die Probe auf und steht auf justierbaren Schrauben (4). Zwei gekreuzte 90° Nuten im Boden des Ofens, von der eine genau mit der Auflagefläche des Kristalls fluchtet, verhindern bei thermischer Ausdehnung des Heizzylinders eine Verschiebung der Probe aus der Goniometerachse /37/. Die Bohrungen (6) nehmen die Regelführer auf.

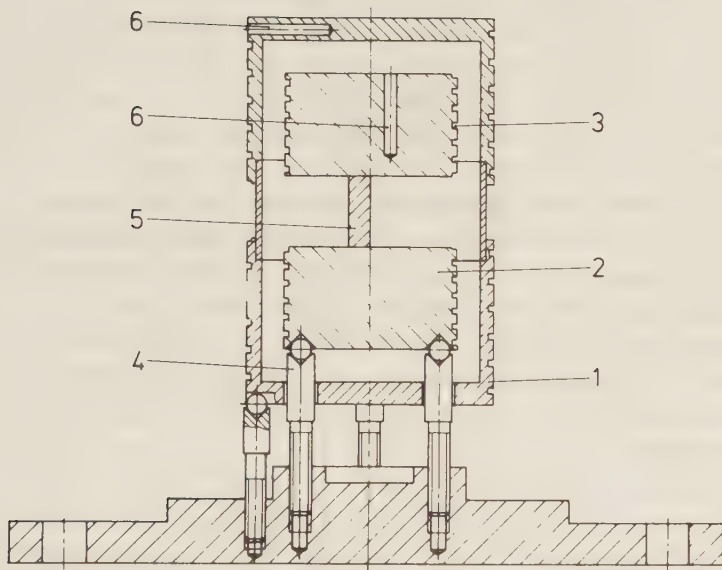


Fig. 9 Doppelofen

Um verschiedene Probengeometrien untersuchen zu können, wurde der innere Ofen dreiteilig konstruiert. Ober- und Unterteil dienen der Heizung, das Mittelteil (5) ist austauschbar. Für die jeweiligen Meßprobleme stehen verschiedene Einsätze zur Verfügung.

Wegen der hohen Beladungstemperatur und um den Dampfdruck niedrig zu halten, kam als Material für den Ofen ebenfalls nur V2A in Frage.

4. Regelung, Temperaturmessung

Der äußere Ofen wurde mit einem Impulsgruppenregler (Eurotherm), der innere Ofen mit einem Proportionalregler (Atronix) geregelt. In beiden Fällen wurde als Regelfühler ein Platinwiderstand (Pt 100) verwendet. Die Regelung konnte wesentlich verbessert werden, wenn Wasserstoff als Austauschgas im Rezipienten verblieb (Verkürzung der Regelstrecke). Daher wurde der Wasserstoff nach der Beladung nur bis auf 0,1 - 0,2 bar (absolut) abgepumpt. Das Kühlwasser wurde mit einem Thermostaten auf ein Grad konstant gehalten. Mit dieser Regelung konnte eine Langzeitkonstanz von 0,2 Grad erzielt werden. Die Temperatur wurde mit Chromel-Alumel Mantelthermoelement (Philips) in unmittelbarer Nähe der Probe gemessen. Die Thermoelemente zeigten im Vergleich zu einem geeichten, 0,2 Grad genauen Quecksilberthermometer verschieden große, aber konstante Abweichungen im interessierenden Temperaturbereich. Dieser systematische Fehler wurde bei den Temperaturangaben korrigiert. Die Temperaturauflösung betrug zwischen 0 - 200°C, 0,1 Grad und oberhalb von 200°C ein Grad.

5. Vakuumsystem

Das Vakuum wird mit einer Turbomolekularpumpe erzeugt. Mit dieser Pumpe und durch die weitgehende Verwendung von Aluminiumdichtringen statt Vitondichtungen konnte ein nahezu kohlenstoffreies Vakuum erreicht werden. Vor einer Wasserstoffbeladung wurde die gesamte Anlage einschließlich des Ofens über mehrere Stunden ausgeheizt. Bei einer Ofentemperatur von 600°C (=Beladungstemperatur) betrug der Enddruck 2×10^{-7} Torr. Wichtiger als der Enddruck ist für die Sauberkeit der Wasserstoffbeladung die Leckrate. Sie betrug bei 600°C 8×10^{-6} Torr l/sec.

6. Proben

Für die Untersuchungen wurden folgende Niob-Proben verwendet:

Geometrie	Orientierung	Dicke mm	Durchmesser mm	Reinheit n. Hersteller in%	Hersteller
EK-Scheibe	[110]	0,2-20	12-13	99,98	MRC
Folie	-	0,1	12-15	99,98	MRL
Draht	-		0,25-1,2	99,98	MRC
Pulver	-		0,01	99,9	CERAC

Die Einkristallscheiben wurden von einem zylinderförmig in [110]- Richtung gezogenen Nb-Einkristall mit einer Funkenerosionsmaschine in verschiedenen Dicken abgeschnitten. Anschließend wurden sie auf dem Goniometer mit einer speziellen Justiervorrichtung ⁺ in [110]- Richtung nachorientiert, dann geschliffen und geätzt. Bei einem Teil der Kristallscheiben sind beide Oberflächen in dieser Weise behandelt worden.

Alle Proben, ausgenommen Pulver, wurden über mehrere Stunden bei 2100°C und einem Enddruck von 10^{-10} Torr entgast. Nb-Pulver wurde bei 1800°C und 6×10^{-10} Torr entgast und ist bei dieser Behandlung zu einem massiven Stück zusammengesintert. Daher wurde auch loses, nicht UHV-entgastes Pulver untersucht.

Einkristalle, Folien und Pulver wurden indirekt in einem Wolframofen bzw. induktiv geheizt, Drähte in direktem Stromdurchgang. Nach der Temperung hatten die Drähte eine leichte Rekristallisationstextur in [001]-Richtung.

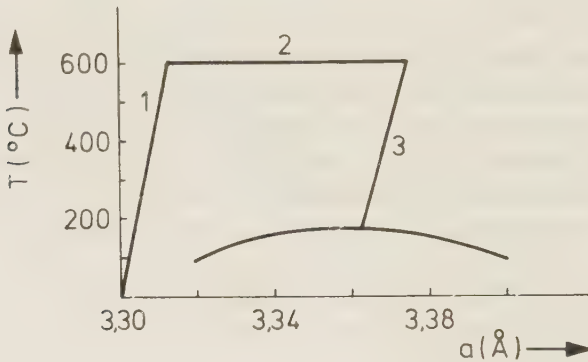
7. Wasserstoffbeladung

Voraussetzung für die Untersuchung der kohärenten Phasentrennung α - α' von Wasserstoff in Niob ist ein kohärenter Ausgangszustand des Kristalls. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Proben oberhalb des kritischen Punktes homogen mit Wasserstoff zu beladen und vor Meßbeginn nicht unter die Phasengrenze abkühlen zu lassen.

Die Wasserstoffbeladung der Proben erfolgte aus der Gasphase in situ

⁺genauer beschrieben in /38/.

in der Meßkammer. Das Prinzip der in situ Beladung ist unten schematisch dargestellt. Der Kristall wird im Vakuum bis ca. 600°C erwärmt (1). Erfahrungsgemäß wird die Oxydschicht an der Oberfläche des Niobs bei diesen Temperaturen rissig, so daß der Wasserstoff, den man jetzt über ein Dosier-ventil in die Meßkammer hineinströmen läßt, in das Gitter eindringen kann. Die gelöste Wasserstoffkonzentration wird fortlaufend über die Gitter-konstantenänderung kontrolliert (2). Ist die gewünschte Konzentration



erreicht, dann kühlt man den Kristall unter Einhaltung des Gleichgewichts-drucks ab (3). Zwischen $400 - 300^{\circ}\text{C}$ wird die Oberfläche durch die Oxydschicht wieder versiegelt, so daß die Konzentration bei tieferen Temperaturen konstant bleibt. Auf diese Weise ist es möglich, ohne Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur das Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob in der Nähe des kritischen Punktes zu untersuchen. Alle untersuchten Nb-Kristalle wurden nach dieser Methode mit Wasserstoff beladen.

III. ISOTHERME GITTERKONSTANTENÄNDERUNG UND THERMISCHE AUSDEHNUNG VON NIOB MIT WASSERSTOFF

1. Isotherme Gitterkonstantenänderung

Das Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob wurde röntgenographisch über die Gitterkonstantenänderung nach der sog. kontinuierlichen Methode (vgl. IV.1) bestimmt. Dazu ist die Kenntnis des funktionalen Zusammenhangs zwischen der relativen Gitterkonstantenänderung $\Delta a/a$ und der gelösten Wasserstoffkonzentration c im Konzentrationsbereich α - α' des Phasendiagramms Voraussetzung.

Die bisher durchgeführten Messungen von Pfeiffer /39/ an Nb-Einkristallen erstrecken sich nur bis zu einer Konzentration von $c = 0.025$ H/Nb, die der α Phasengrenze bei Raumtemperatur entspricht. Darüber hinaus gibt es im Hochkonzentrationsbereich zwei Meßpunkte an Nb-Einkristallen /40/, die mit der von niedrigen Konzentrationen extrapolierten Geraden zusammenfallen /14/. Die hier durchgeführten Messungen dienten der nochmaligen Überprüfung der Gitterkonstantenänderung im Bereich höherer Wasserstoffkonzentrationen.

Die Untersuchungen mußten bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes durchgeführt werden, damit keine Phasengrenze berührt wird. Eine unabhängige Konzentrationsbestimmung ist in der Meßkammer nicht möglich. Deshalb wurde bei 499°C die relative Gitterkonstantenänderung $\Delta a/a$ in Abhängigkeit von dem Gleichgewichtsdruck p_{H_2} des freien Wasserstoffgases bestimmt und über die entsprechende Löslichkeitsisotherme bei der gleichen Temperatur /9/ die gelöste Wasserstoffkonzentration ermittelt.

Die Gitterkonstantenänderung wurde an einem Nb-Draht bestimmt ((222) Reflex, CuK_{β} Strahlung), der Druck an einem Feinmeßmanometer (Thierrmann + Wallace) mit 5 mbar Auflösung abgelesen.

In Fig. 10a sind die Messergebnisse (Kreise) dargestellt. Die durchgezogene Linie soll das Sieverts'sche Gesetz /10/ veranschaulichen: auf grund der atomaren Lösung des Wasserstoffs im Wirtsgitter gilt die lineare Beziehung $\sqrt{p_{\text{H}_2}} = \text{const. } \Delta a/a^+$. Die Abweichung von der Linearität bei höheren Konzentrationen ist durch die Wechselwirkung der Protonen im Wirtsgitter bedingt.

⁺Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Gitterkonstantenänderung linear mit der Wasserstoffkonzentration zunimmt.

In Fig. 10b ist die Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta a/a$, ermittelt aus der Löslichkeitsisothermen, wiedergegeben. Die Gerade wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet und liefert eine Steigung:

$$\frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta c} = 0,054 \pm 0,003$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Raumtemperaturwert von Pfeiffer and Peisl /36/ von $0,058 \pm 0,0017$ überein.

Wichtiger als der Absolutwert ist die Tatsache, daß $\Delta a/a$ mindestens bis $c = 0.34$ H/Nb linear von der Wasserstoffkonzentration abhängt. Da keine Messungen existieren, die auf eine Abweichung von der Linearität bei noch höheren Konzentrationen hinweisen, kann man davon ausgehen, daß diese Beziehung im ganzen Konzentrationsbereich des Phasendiagramms gültig ist. Dadurch ist sichergestellt, daß die Umrechnung $c = \text{const. } \Delta a/a$ ein verzerrungsfreies Phasendiagramm liefert.

Die lineare Abhängigkeit gilt nur für die kubischen Phasen α und α' . Die Konzentrationsabhängigkeit der orthorombischen Achsen in der β Phase von Wasserstoff in Niob wurde von Pick and Bausch /41/ bestimmt. Ihre Ergebnisse lassen sich jedoch mit den eigenen Messungen nicht vereinbaren, wie in IV.3.2 gezeigt wird.

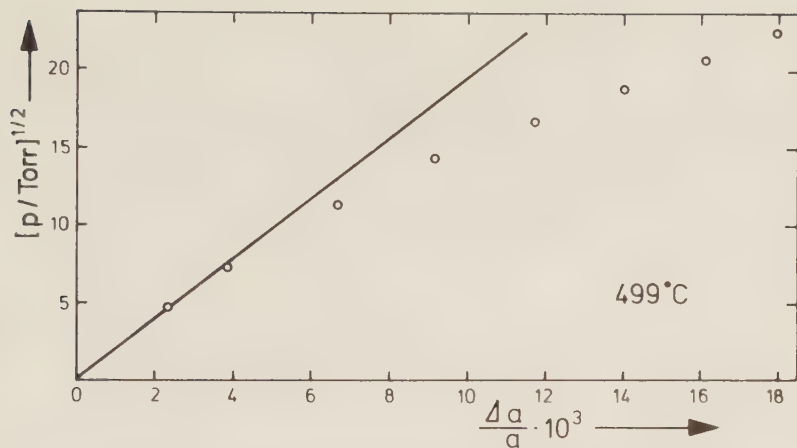


Fig. 10a Gitterkonstantenänderung von Niob in Abhängigkeit des freien Wasserstoffdrucks bei 499 °C.
Zur durchgezogenen Linie s. Erläuterungen im Text.

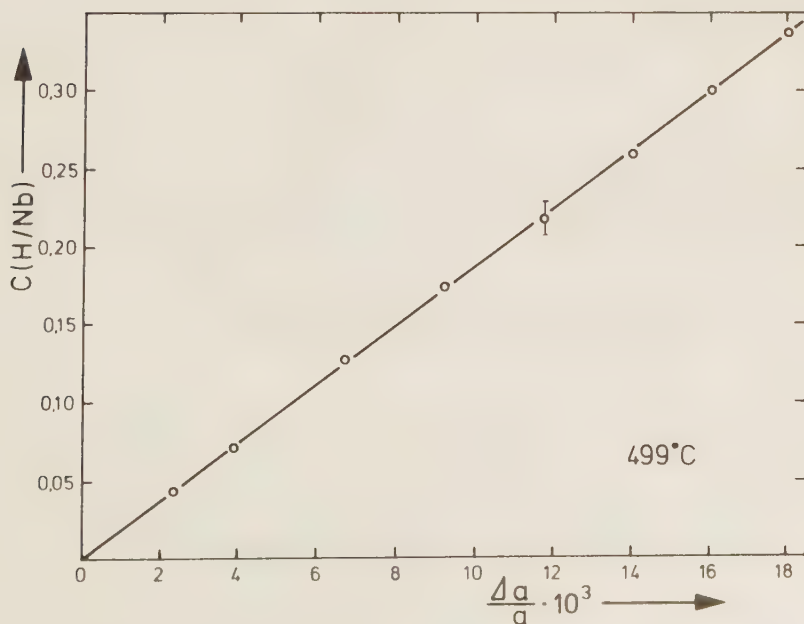


Fig. 10b Gitterkonstantenänderung von Niob in Abhängigkeit von der gelösten Wasserstoffkonzentration

2. Thermische Ausdehnung

Bestimmt man die Phasengrenzen von Wasserstoff in Niob aus Gitterkonstantenmessungen (IV.2), dann muß die thermische Ausdehnung des Wirtsgitters korrigiert werden. Bisher sind in der Literatur nur Werte für die thermische Ausdehnung von reinem Nb bekannt, nicht aber von NbH Systemen. Aus diesem Grund wurde die thermische Expansion von Nb und von Nb beladen mit der kritischen Wasserstoffkonzentration ($c_c = 0.31 \text{ H/Nb}$) untersucht.

Die Bestimmung der Gitterkonstantenänderung von wasserstofffreien Nb-Proben erfolgte beim Aufheizen zwischen 20 und 600°C , die entsprechenden Messungen an $\text{NbH}_{0,3}$ Proben beim Abkühlen zwischen 400 und 180°C nach vorausgegangener in situ Beladung bei ca. 600°C . Ab ca. 400°C ist die Nb-Oberfläche durch eine Oxydschicht versiegelt, so daß die gelöste Konzentration bei tieferen Temperaturen konstant bleibt.

In Fig. 11 sind die Meßergebnisse dargestellt. Die eingezeichneten Geraden wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Für wasserstofffreies Nb liefert die Steigung einen thermischen Expansionskoeffizienten von

$$\alpha_T(\text{Nb}) = (7.84 \pm 0.2) \times 10^{-6} / \text{Grad}.$$

Im Vergleich dazu werden in der Literatur die Werte $(7.3 \pm 0.2) \times 10^{-6} / \text{Grad}$ /42/ und $7.9 \times 10^{-6} / \text{Grad}$ /6/ angegeben.

Das wasserstoffbeladene Gitter hat einen größeren Expansionskoeffizienten, der im Hochtemperaturbereich zwischen 425 und 275°C durch

$$\alpha_T(\text{NbH}_{0,31}) = (10.8 \pm 0.2) \times 10^{-6} / \text{Grad}$$

gegeben ist.

Unterhalb von 250°C weicht die thermische Ausdehnung der $\text{NbH}_{0,3}$ Kristalle von dem linearen Hochtemperaturverhalten ab; im Temperaturbereich zwischen 250 und 180°C wird der thermische Expansionskoeffizient anomal groß.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die hier erstmals beobachtete Anomalie

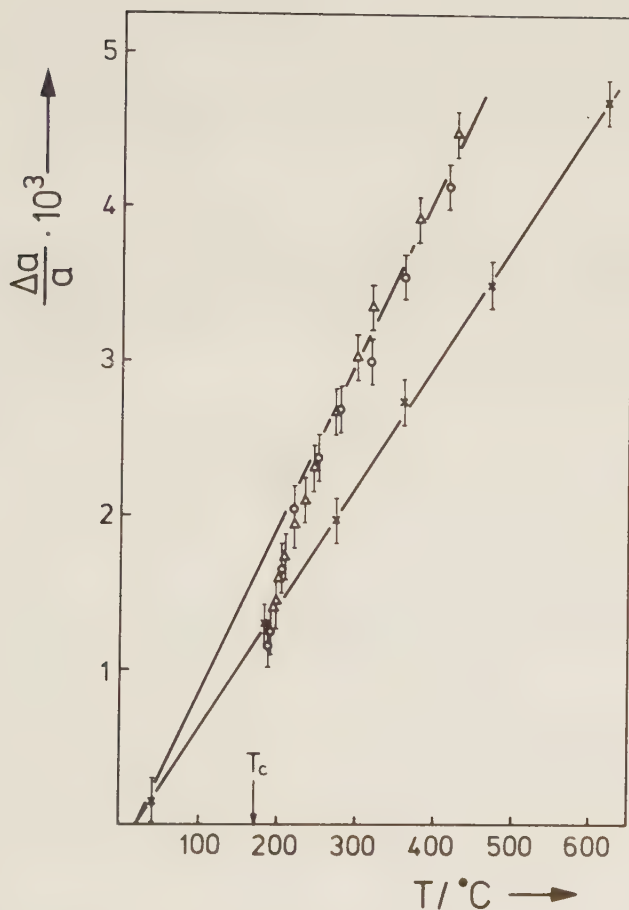


Fig. 11 Gitterkonstantenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur
 x Niob ohne Wasserstoff
 o, Δ Niob mit kritischer Wasserstoffkonzentration (zwei unabhängige Messungen)
 Alle Werte sind normiert auf die Gitterkonstanten bei 20°C

im thermischen Expansionskoeffizienten oberhalb des kritischen Punktes ($c_C = 0.31 \text{ H/Nb}$, $T_C = 171^\circ\text{C}$, vgl. IV.2) mit kritischen Fluktuationen in Verbindung gebracht werden kann.

Sowohl die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit der gelösten Wasserstoffkonzentration als auch die Anomalie in der Nähe des kritischen Punktes sind Gegenstand weiterer Untersuchungen. Aus den bisherigen Resultaten können vorläufig die folgenden Schlüsse gezogen werden:

1. Eine zur H-Konzentration proportionale Zunahme des thermischen Expansionskoeffizienten kann nach dem Vorschlag von Wipf /43/ durch eine von den lokalisierten Moden der Protonen induzierte Anharmonizität gedeutet werden. In quasiharmonischer Näherung erhält man in diesem Modell für die Gitterkonstantenänderung:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{c}{\Omega} K_T A + \frac{1}{2} \frac{c}{\Omega} K_T \gamma < h\omega > \coth \frac{< h\omega >}{2K_B T} \quad (53)$$

und für den thermischen Expansionskoeffizienten:

$$\alpha_T^H = \frac{1}{a} \frac{da}{dT} = \frac{1}{4} K_T \frac{c}{\Omega} \frac{< h\omega >^2}{K_B T^2} [\sinh^2 \frac{< h\omega >}{2K_B T}]^{-1} \quad (54)$$

Dabei ist die Wasserstoffkonzentration c definiert als Atomzahlverhältnis N_H/N_{Nb} , Ω ist das Atomvolumen von Nb ($a^3/2$), K_T die isotherme Kompressibilität des defektfreien Gitters, $< h\omega >$ die gemittelte Energie der lokalisierten Schwingungen, K_B die Boltzmann Konstante, A ein temperaturunabhängiger Beitrag zum Doppelkrafttensor und γ die Grüneisenkonstante, die definiert ist durch

$$\gamma = - \frac{1}{\omega} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \epsilon} \quad (55)$$

wobei ϵ die Verzerrung ist. Die tensorielle Schreibweise wurde der Übersicht halber in den Gleichungen (53) - (55) vernachlässigt.

Aus $\alpha_T(\text{NbH}_{0,31}) - \alpha_T(\text{Nb}) = 2.96 \times 10^{-6}/\text{Grad}$ und $\langle \hbar\omega \rangle = 146 \text{ meV}$ /44/ kann mit Gl. (54) eine Grüneisenkonstante von $\gamma = 4 \pm 0.5$ ermittelt werden. Dieses Ergebnis impliziert über die Massenabhängigkeit der Frequenz ω einen Isotopieeffekt bezüglich Δ/a zwischen Wasserstoff und Deuterium von ca. 7% und bezüglich der kritischen Temperatur über $K_B T_C \sim K_T p^2$ einen Isotopieeffekt von ca. 12%. Die Messungen der Gitterkonstantenänderung und der kritischen Temperatur erfolgten mit einer Meßgenauigkeit von 3% in Δ/a /36/, und ca. 2% in T_C (vergl. IV.2). Dabei konnte kein Isotopieeffekt festgestellt werden.

Mit den vorliegenden Ergebnissen kann diese Diskrepanz nicht geklärt werden. Es ist aber denkbar, daß der thermische Expansionskoeffizient im Hochtemperaturbereich und damit γ von der Anomalie oberhalb des kritischen Punktes noch beeinflußt wird. In diesem Fall wäre γ kleiner als oben berechnet.

Pfeiffer /39/ hat die durch den Wasserstoff bzw. Deuterium induzierte Anharmonizität in Niob und Tantal untersucht. Während in Tantal Isotopieeffekt und Ausdehnungskoeffizient ein konsistentes Bild liefern, konnte er zwischen $\alpha_T(\text{NbH})$ und der H-Konzentration keinen systematischen Zusammenhang feststellen.

2. Die Anomalie von $\alpha_T(\text{NbH}_{0,31})$ oberhalb des kritischen Punktes deutet auf kritische Wasserstofffluktuationen am kritischen Punkt hin. Wenn dieses Bild richtig ist, dann folgt daraus, daß

- a. entgegen den in I.4 aufgeführten Argumenten kritische Fluktuationen am kritischen Punkt existieren, wobei noch geklärt werden muß, welche Fluktuationswellenlängen daran beteiligt sind, und
- b. der Doppelkrafttensor bei nicht homogener Verteilung der Protonen im Gitter einen größeren Wert hat als bei Gleichverteilung.

Zur Präzisierung dieser Aussagen und zur Ermittlung eines kritischen Exponenten aus der Divergenz von α_T sind noch weitere Messungen notwendig.

IV. DAS INKOHÄRENTE PHASENDIAGRAMM VON WASSERSTOFF UND DEUTERIUM IN NIOB

1. Meßmethoden zur Bestimmung der inkohärenten Phasengrenze

Die Phasengrenze α - α' von Wasserstoff in Niob folgt theoretisch aus der Tangentenkonstruktion der freien Energie für den Fall, daß im Übergangsgebiet zwischen den Phasen keine Spannungen auftreten. Experimentell kann diese Bedingung nur realisiert werden, wenn Versetzungen diese sog. Kohärenzspannungen abgebaut haben. Da dann die Gitterebenen zwischen den Gebieten unterschiedlicher Dichte nicht mehr zusammenhängend sind, spricht man von einem inkohärenten Zustand bzw. von einer inkohärenten Phasengrenze. Der Begriff inkohärente Phasengrenze ist also identisch mit der Vorstellung einer spannungsfreien Phasengrenze. Die Versetzungsbildung und damit die Erzeugung eines inkohärenten Zustands ist dabei ein notwendiges Übel, das im Experiment erhebliche Schwierigkeiten machen kann. Vollständige Inkohärenz ist ein Idealzustand, der erfordert, daß bei einer noch so kleinen Konzentrationsänderung die Spannungen sofort über Versetzungen abgebaut werden können. Zur Versetzungsbildung ist jedoch eine minimale Schubspannung erforderlich, die beim Frank-Read-Mechanismus in der Größenordnung von $10^{-5}G$ (G = Schubmodul) liegt /45/.

Inkohärente Phasentrennung sollte am ehesten in polykristallinen Kristallen mit hohen Versetzungsdichten und Korngrenzen möglich sein. Wegen der attraktiven Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Punktdefekten wird ein Teil der gelösten Protonen in das Dilatationsgebiet der Versetzungen laufen und das Gitter an dieser Stelle zusätzlich aufweiten. Die kritischen Schubspannungen werden damit durch die Anwesenheit von Versetzungen früher erreicht. Sie spielen die Rolle von Keimbildungszentren, die die Ausscheidung der Phasen erleichtern (vgl. VI).

Aus der Theorie der Phasenumwandlung (I.4) ergeben sich die folgenden Gesichtspunkte, die bei der experimentellen Bestimmung der inkohärenten Phasengrenze beachtet werden müssen:

1. Die inkohärente Phasengrenze muß die höchste kritische Temperatur aufweisen.
2. Für eine Temperatur $T < T_c$ dürfen maximal zwei verschiedene Konzentrationen auftreten.

Sind mehr als zwei Konzentrationen gleichzeitig feststellbar, dann deutet dies auf eine kohärente Dichtefluktuations hin (vgl. V.1)

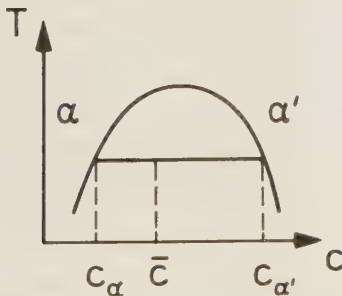
3. Die Bragg-Reflexe der beiden Phasen sollten keine Asymmetrien auf Grund von Dichtegradienten haben.
4. Im thermischen Gleichgewicht müssen die Konzentrationen der beiden Phasen zeitlich konstant sein.
5. Die inkohärente Phasengrenze darf nicht von der Probengeometrie abhängen.

Die Punkte 1. - 5. sind ideale Forderungen. In Wirklichkeit werden immer Inhomogenitäten und Restspannungen die Reflexform und die Lage der Phasengrenze geringfügig beeinflussen.

Es gibt mehrere röntgenographische Methoden, die inkohärente Phasengrenze zu bestimmen:

a) Methode der verschwindenden Phasen
(disappearing - phase method)

Die Methode der verschwindenden Phasen stellt eine Anwendung der Hebelregel dar: bei einem Einkomponentensystem sind die Volumenanteile der koexistierenden Phasen α und α' proportional zu den Konzentrationsdifferenzen $C_{\alpha'} - \bar{C}$ bzw. $\bar{C} - C_{\alpha}$.



Da die Intensität der Bragg-Reflexe von der Zahl der streuenden Atome abhängt und damit proportional zum Volumen ist, folgt:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha'}} = \frac{C_{\alpha'} - \bar{C}}{\bar{C} - C_{\alpha}} \quad (56)$$

bzw.

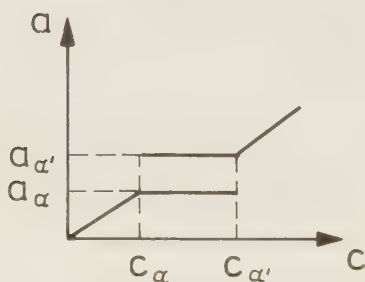
$$\frac{I_{\alpha, \alpha'}}{I_{\alpha} + I_{\alpha'}} \equiv \frac{C_{\alpha', \alpha} - \bar{C}}{\bar{C}_{\alpha'} - \bar{C}_{\alpha}} \quad (57)$$

Bei einer festen Temperatur ist $C_{\alpha_1} - C_{\alpha_2}$ eine Konstante. Zu verschiedenen Gesamtkonzentrationen $\bar{C}$ werden die Intensitäten der Bragg-Reflexe bestimmt und $I_{\alpha, \alpha_1} / (I_{\alpha} + I_{\alpha_1})$ über $\bar{C}$ aufgetragen. Die auf Null extrapolierten Intensitäten liefern die Konzentrationen $C_{\alpha_1}, C_{\alpha_2}$ der Phasengrenze. Die Extrapolation muß für jede Temperatur wiederholt werden. Diese Methode setzt Gleichverteilung der Phasen innerhalb des Streuvolumens der Röntgenstrahlen voraus und ist daher am günstigsten auf Pulver anwendbar.

Eine Variante dieser Methode macht von der Gleichverteilung der Phasen keinen Gebrauch. Bei konstanter Gesamtkonzentration wird die Temperatur geändert: die Temperatur, bei der beim Aufheizen noch zwei Reflexe vorhanden sind, und die, bei der beim Abkühlen noch ein Reflex vorhanden ist, ergeben gemittelt die Phasengrenzen - Temperatur zur Konzentration $\bar{C}$.

Parametrische Methode

Die parametrische Methode stellt ein röntgenographisches Analogon zur Löslichkeitsisothermen dar: bei konstanter Temperatur ändert sich der Gitterparameter im Einphasengebiet proportional mit der Konzentration.

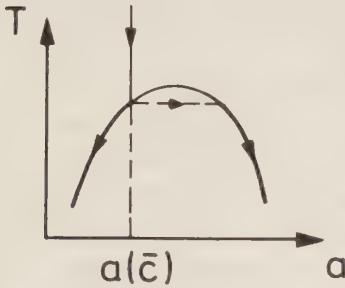


An der Löslichkeitsgrenze tritt ein Knick auf: weitere Vergrößerung der Konzentration bringt keine Änderung mehr im Gitterparameter der α -Phase. Dafür findet man einen zweiten, größeren Gitterparameter der ausgeschiedenen α' -Phase vor. In der Mischungslücke sind beide Gitterparameter konstant und laufen mit steigender Konzentration parallel, bis die Phasengrenze erreicht ist. Von da an nimmt der Gitterparameter der

α' -Phase wieder proportional mit der Konzentration zu. Aus den Schnittpunkten der Horizontalen mit den Kurven $c = f(a)$ gewinnt man die Konzentration bzw. Gitterparameter der Phasengrenzen. Diese Messung muß für jede Temperatur wiederholt werden.

c) Kontinuierliche Methode

Die kontinuierliche Methode entspricht der isochoren Zustandsänderung im T, V Diagramm. Statt des Volumens wird die Gesamtkonzentration konstant gehalten.⁺ Mit abnehmender Temperatur bestimmt man den Gitterparameter:



oberhalb der Phasengrenze ein Gitterparameter, der der Gesamtkonzentration entspricht, unterhalb der Phasengrenze zwei temperaturabhängige Gitterparameter, die im thermodynamischen Gleichgewicht die Phasengrenze festlegen. Da keine gesonderte Konzentrationsbestimmung erfolgt, muß der Zusammenhang $c = f(a)$ bekannt sein.

Die erste Methode der verschwindenden Phasen sollte im Prinzip sehr vorteilhaft auf die Bestimmung der Phasengrenzen von Wasserstoff in Niob anwendbar sein, da der Strukturfaktor sich nicht mit der Konzentration ändert. In die Intensität geht nur der Strukturfaktor der Metallmatrix ein. Ein gravierender Nachteil der Methode ist allerdings die auf Pulver beschränkte Anwendbarkeit. Da einerseits Pulver nur schwer rein herzustellen ist, andererseits die Phasengrenze stark von Verunreinigungen abhängt (vgl. IV.4), scheidet diese Methode aus.

Die Variante zu der Methode der verschwindenden Phasen ist immer dann ein inadäquates Verfahren, wenn an der Phasengrenze Hystereeffekte auftreten. Im vorliegenden Fall von Wasserstoff in Niob spielen diese Effekte eine dominierende Rolle (vgl. IV.2.5), so daß die Untersuchungsmethode ebenfalls ungeeignet scheint.

⁺ Bei einer kanonischen Gesamtheit ergibt sich daraus kein Unterschied.

Die parametrische Methode setzt unbehinderte Löslichkeit des Wasserstoffs im Temperaturbereich des Phasendiagramms voraus. Diese Bedingung ist für Niob nicht erfüllt. Eine Oberflächenbarriere, die durch eine Sauerstoffschicht gebildet wird, verhindert den freien Austausch des Wasserstoffs mit der Umgebung.

Was bei der parametrischen Methode von Nachteil ist, erweist sich bei der kontinuierlichen Methode als Vorteil:

nach Beladung mit Wasserstoff garantiert die Oxydschicht an der Oberfläche des Metalls die Unveränderlichkeit der Konzentration bei tieferen Temperaturen. Außerdem ist es möglich mit nur einer Gesamtkonzentration, nämlich der kritischen Konzentration, die Gitterparameter der koexistierenden Phasen α und α' und unterhalb der Tripellinie die der Phasen α und β zu bestimmen. In den folgenden Experimenten wurde grundsätzlich die kontinuierliche Methode angewandt. Die Untersuchungen beschränken sich auf die α - α' und α - β Koexistenzgebiete des Phasendiagramms von Wasserstoff in Niob.

2. Die inkohärente α - α' Phasengrenze

2.1. Bestimmung der inkohärenten α - α' Phasengrenze

Die inkohärente Phasengrenze α - α' wurde an polykristallinen Niob-Drähten untersucht. Aus zwei Gründen sind Drähte dafür am geeignetsten: zum einen erleichtert die große Zahl von Korngrenzen die inkohärente Phasentrennung und zum anderen scheiden sich die einzelnen Phasen in verschiedenen, räumlich getrennten Körnern aus, die nur durch Drehen des Drahtes nacheinander in Reflexstellung kommen. Auf diese Weise ist es möglich, relativ nahe an T_c die Gitterkonstanten zu messen, ohne daß sich die Bragg-Reflexe störend überlappen. Die Drähte wurden in situ aus der Gasphase mit der kritischen Wasserstoffkonzentration beladen (vgl. II.7) und dann in der Nähe von T_c mit ca. $10^\circ/\text{min}$ abgekühlt.⁺

⁺ Schnelle Abkühlung ist eine wichtige Voraussetzung für die inkohärente Phasentrennung. Unter dieser Bedingung spielen die Kondensationskeime in Form von Gitterbaufehlern eine dominierende Rolle. Bei langsamer Abkühlung können sich andernfalls auch über die Korngrenzen hinaus makroskopische Dichtefluktuationen aufbauen (vgl. VI).

In Fig. 12 sind die Ergebnisse zweier unabhängiger Messungen an zwei verschiedenen Drähten dargestellt. Der Fehler in der Gitterkonstantenbestimmung ist kleiner als die Ausdehnung der Symbole auf der Zeichnung. Die Abweichungen zwischen den beiden Messungen sind offensichtlich bedingt durch unterschiedliche Restspannungen in den Drähten. Mit der hier angewandten röntgenographischen Methode war es nicht möglich, diesen

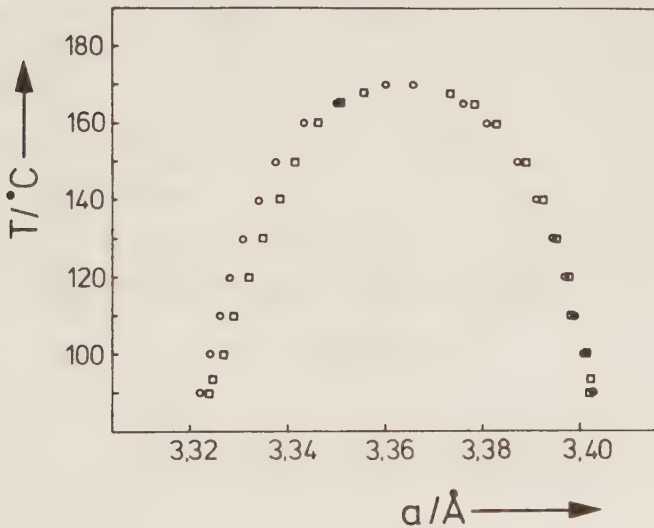


Fig. 12 Gitterkonstanten der α - α' Phasengrenze
○ Nb Draht 1, ■ Nb Draht 2

systematischen Fehler noch weiter zu reduzieren. In Fig. 13 sind die Gitterkonstanten in Wasserstoffkonzentrationen umgerechnet. Bei der Umrechnung muß die thermische Ausdehnung des Gitters berücksichtigt werden. Alle Gitterkonstanten im Zweiphasengebiet α - α' sind mit dem Expansionskoeffizient $\alpha_T = 1.08 \times 10^{-5}/\text{Grad}$ korrigiert, der für die kritische Konzentration ermittelt wurde (vgl. III.2).

Die Konzentrationen folgen dann aus der Beziehung $36/C(\text{H/Nb}) = 17.24 \Delta a/a_0$ mit $a_0 = 3.3006 \text{ Å}$.

Die kritische Konzentration ergibt sich aus dem gegen T_c extrapolierten Mittelwert der beiden Konzentrationen $C_\alpha(T)$ und $C_{\alpha'}(T)$ zu $C_c = 0.31 \pm 0.01 \text{ H/Nb}$.

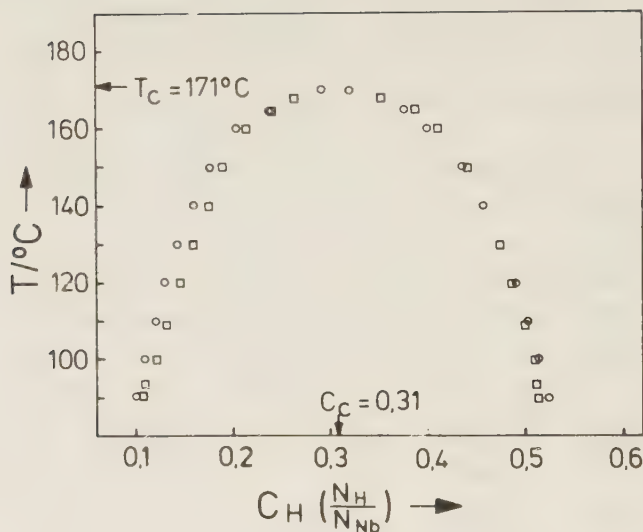


Fig. 13 Inkohärente α - α' Phasengrenze von H in Nb
 o Nb Draht 1, $\square$ Nb Draht 2

Die kritische Temperatur ergibt sich aus Fig. 13 zu $T_C = 171^\circ\text{C}$. Die Angabe einer kritischen Temperatur aus dem inkohärenten Phasendiagramm ist etwas problematisch, da Kohärenzspannungen die inkohärente Phasentrennung unterdrückt haben könnten. Aus diesem Grund wurde T_C noch mit einer anderen Methode bestimmt: im Fall kohärenter Phasentrennung werden für $T \leq T_C$ makroskopische Wasserstoffdichtemoden angeregt, die sich in einer Zunahme der Gitterparameterverteilung und Mosaikverkipfung niederschlagen (vgl. V). Die Halbwertsbreite von Bragg-Reflexen ist ein Mass für die Verteilung der Gitterparameter im Kristall, während die Mosaikverkipfung in die Breite der Rockingkurve eingeht. Ausserdem wird die maximale und integrale Intensität beeinflusst, weil sich der Kristall unter der Wirkung eines H-Gradienten krümmt und so die Fokussierungs- und Justierungsbedingungen geändert werden. In Fig. 14 sind die Rocking-

kurve, die Halbwertsbreite, sowie maximale und integrale Intensität der Bragg-Reflexe, und die Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur für eine kohärente Phasentrennung aufgetragen. Während der Gitterparameter bis auf thermische Ausdehnung einen nahezu konstanten Verlauf hat, treten in den anderen vier Messgrößen bei 171 °C deutliche Änderungen auf. Die so ermittelte kritische Temperatur stimmt also mit der Temperatur überein, die aus der inkohärenten Phasentrennung folgt. Die Unsicherheit in der Bestimmung von T_c wird auf ein Grad abgeschätzt.

Damit ist der kritische Punkt von Wasserstoff⁺ in Niob durch die folgenden Werte gegeben:

$$\text{kritische Konzentration } C_c = 0.31 \pm 0.01 \text{ H/Nb}$$

$$\text{kritische Temperatur } T_c = (171 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$$

Diese Werte sind zu vergleichen mit den Literaturwerten, die in der Tabelle 1 zusammengestellt sind und unten diskutiert werden.

Tabelle 1: Kritische Daten

	Gorsky- Effekt Tretkows- ki /47/	Wider- standsr. Schnabel /48/	X - Ray Walter a. Chandler /7/	Löslich- keit Pryde /8/	Löslich- keit Albrecht /6/	Löslich- keit Veleckis /9/
$T_c (^{\circ}\text{C})$	177	157 $\pm$ 5	171	211	140	183
$C_c (\frac{\text{H}}{\text{Nb}})$	0.34	0.32 $\pm$ 0.02	0.3	0.256	0.3	0.37

⁺ Die Untersuchung der inkohärenten Phasengrenze α - α' von Deuterium in Niob ergab kleine Abweichungen von der des Wasserstoffs. Es konnte allerdings noch nicht endgültig festgestellt werden, ob diese Unterschiede signifikant sind oder auf unterschiedliche Restspannungen zurückgehen.

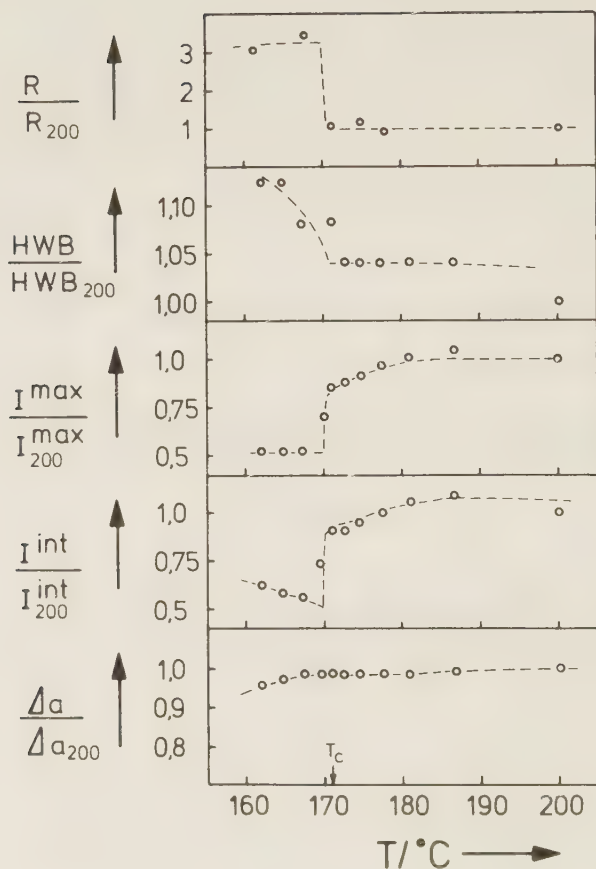


Fig. 14 Breite der Rockingkurve R , Halbwertsbreite HWB , maximale Intensität $I_{\max}$, integrale Intensität I_{int} und die Gitterkonstantenänderung $\Delta a/a$ bei einer kohärenten Phasentrennung. Alle Werte sind normiert bei 200°C . Die Diskontinuität bei 171°C deutet auf eine Phasentrennung hin

Gorsky-Effekt

Beim Gorsky-Effekt wird durch einen elastischen Verzerrungsgradienten ein Wasserstoff-Dichtegradient induziert, der wiederum eine anelastische Dehnung zur Folge hat /49,50/. Das Verhältnis von anelastischer Relaxation zu elastischer Dehnung ergibt die Relaxationsstärke:

$$\Delta_E \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (58)$$

wobei μ das chemische Potential und ρ die Dichte des gelösten Wasserstoffs ist. $\partial \mu / \partial \rho = 0$ definiert die Spinodaltemperatur, die im kohärenzspannungsfreien Fall und für eine kritische Gesamtkonzentration gleich der kritischen Temperatur ist:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \rho} (\rho_c, T) = A (T - T_c) \quad (59)$$

Die Messungen werden mit konstanter Gesamtkonzentration im homogenen Einphasenbereich oberhalb des kritischen Punktes durchgeführt. Die Extrapolation von $\Delta_E^{-1} (\rho_c, T) \rightarrow 0$ liefert T_c .

Der Unterschied von 6 Grad in der kritischen Temperatur, den die Messung der Relaxationsstärke im Vergleich zu den eigenen Messungen liefert, kann aus den vorliegenden Meßdaten nicht erklärt werden.

Widerstandsrelaxation:

Die Widerstandsrelaxation, von Schnabel angewandt /48/, entspricht in der Grundidee dem Gorsky-Effekt. Auf Grund einer elastischen Spannung diffundiert der Wasserstoff in das dilatierte Gebiet und erhöht dort den elektrischen Widerstand. Für die relaxierte Widerstandsänderung erhält man analog zur Relaxationsstärke:

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)^{-1}$$

Die beiden Meßmethoden liefern eine um 20 Grad verschiedene kritische Temperatur. Es wird vermutet, daß diese Diskrepanz durch Anregung unterschiedlicher Dichtemoden erklärt werden kann: Tretkowski /51/ hat einen langen dünnen Nb-Draht, der zu einer Spiralfeder aufgewickelt war, tordiert, während Schnabel auf einen zylindrischen Kristall einen achsialen Zug ausübte. Im ersten Fall wird ein konstanter Dichtegradient angeregt ($l = 1$ Mode), dem zweiten Fall entsprechen auf Grund der Querkontraktion Moden mit größerem l und tiefer liegenden Spinodaltemperaturen.

Löslichkeitsmessungen:

Bei der Messung von Löslichkeitsisothermen wird nur die homogene Dilatationsmode angeregt. Sie ist daher im Prinzip die geeignetste Methode zur Bestimmung des inkohärenten kritischen Punktes. Es handelt sich außerdem um sog. in situ Messungen, im Gegensatz zu den oben erwähnten Methoden. Um so überraschender ist die große Streuung der Meßdaten von $T_c = 140^\circ\text{C} - 211^\circ\text{C}$ und $c_c = 0.25 - 0.37 \text{ H/Nb}$. Die sehr genauen Messungen von Veleckis and Edwards liefern durch Extrapolation von hohen Temperaturen ein $T_c = 183^\circ\text{C}$, das mit den eigenen Messungen noch am ehesten übereinstimmt. Die Diskrepanz zwischen den Meßwerten ist offensichtlich bedingt durch die Sauerstoffschicht an der Oberfläche der Niob-Kristalle. Diese erschwert bei niedrigen Temperaturen und Drücken die Einstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen dem freien und gelösten Wasserstoff.

Buck und Alefeld /53/ haben durch Messungen an $\text{PdAg}_{0.1}$ Folien gezeigt, daß man den kritischen Bereich mit Löslichkeitsisothermen sehr genau untersuchen kann, wenn die Messungen nicht durch eine störende Sauerstoffschicht an der Oberfläche der Proben beeinflusst wird.

Die röntgenographischen Untersuchungen von Walter and Chandler /7/ werden später in IV.5 diskutiert.

2.2 Geometrieabhängigkeit

Die Gitterkonstantenmessungen der inkohärenten Phasengrenze α - α' an Drähten, Folien und Einkristallscheiben sind in Fig. 15 zusammengestellt. Nur an Drähten konnte der Verlauf der Phasengrenze bis nahe an T_C heran bestimmt werden. In Folien und Einkristallen findet man in einem Temperaturbereich von 20-40 Grad unter T_C kohärente Ausscheidungen (V). Der irreversible Übergang vom kohärenten in den inkohärenten Zustand beim Abkühlen manifestiert sich meist in einem unstetigen Konzentrationssprung. In Fig. 15 sind nur die Gitterkonstanten nach einem solchen Sprung eingetragen. ⁺

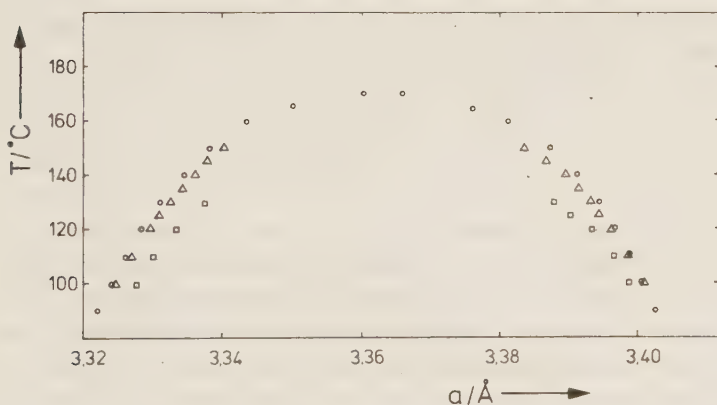


Fig. 15 Gitterkonstanten der α - α' Phasengrenze, gemessen an verschiedenen Probengeometrien:
 ○ Draht, Δ 100 μ m Folie, $\square$ 0,4 mm EK-Scheibe

Im Fall der Folie führt der Konzentrationssprung direkt auf die inkohärente Phasengrenze, im Fall der Einkristallscheibe sind trotz des Sprungs noch Abweichungen zu finden, die erst bei tieferen Temperaturen verschwinden.

⁺Die fehlenden Teile des inkohärenten Phasendiagramms können nicht durch Aufheizen der Probe ergänzt werden, weil dann Hystereseeffekte auftreten (vgl. IV.2.5).

Die Messungen an verschiedenen Probengeometrien liefern also keinen völlig identischen Verlauf der Phasengrenzen. Die beobachteten Unterschiede werden offensichtlich von noch nicht abgebauten Kohärenzspannungen verursacht, die je nach Probengeometrie unterschiedlich groß sind.

Vollständige Inkohärenz ist, wie anfangs schon erwähnt, ein Idealzustand, den man in einer Metallmatrix mit zwei nebeneinander koexistierenden Phasen nur näherungsweise realisieren kann. Auf Wagner /54/ geht ein Vorschlag zurück, wie mit einer großkanonischen Gesamtheit - unterteilt in viele Untersysteme - an Stelle einer kanonischen Gesamtheit diese Schwierigkeiten vermieden werden können: angenommen ein Metallpulver mit einer großen Zahl kleiner Körner befände sich in einer Wasserstoffatmosphäre, und ein Wasserstoffaustausch zwischen den Körnern und dem freien Gas sei bei jeder Temperatur unbeschränkt möglich. Der Druck des freien Wasserstoffgases wird zu jeder Temperatur so eingestellt, daß die Gesamtkonzentration des gelösten Wasserstoffs kritisch ist. Unterhalb des kritischen Punktes erwartet man dann, in einem Korn die wasserstoffreichere α' -Phase und in einem anderen Korn die wasserstoffärmere α -Phase zu finden; d.h. innerhalb der Körner findet keine Phasentrennung statt, zwischen den Körnern verläuft sie statistisch unabhängig. Da im thermodynamischen Gleichgewicht der Druck bzw. das chemische Potential beider Phasen gleich ist, liegen ihre Konzentrationen auf der "inkohärenten" Phasengrenze. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß innerhalb eines Kornes die Konzentration homogen ist und daher von vorneherein keine Kohärenzspannungen auftreten. Die Bedingung der vollständigen Inkohärenz wird also dadurch erfüllt, daß man den Kristall an der Stelle des Übergangs von der kleineren zur größeren Konzentration gedanklich zerschneidet und die Konzentrationen der Phasen in den getrennten Bereich betrachtet. Im Metallpulver wird das Zerschneiden nicht nachträglich, sondern bereits vor der Phasentrennung vorgenommen.

Auf Niob-Pulver läßt sich diese Methode nicht anwenden, weil eine Oxydschicht auf der Oberfläche der Körner den freien Wasserstoffaustausch im Temperaturbereich des Phasendiagramms verhindert. Sie müßte aber prinzipiell auf Pd oder PdAg-Legierungen anwendbar sein.

2.3 Der kritische Exponent β

Aus der inkohärenten Phasengrenze in Fig. 13 gewinnt man den Ordnungsparameter mit

$$M = \frac{C\alpha'(T) - C\alpha(T)}{2T_C} \quad (60)$$

In der Nähe des kritischen Punktes kann der Ordnungsparameter durch ein Potenzgesetz beschrieben werden /55/:

$$M = B (-\epsilon)^\beta \quad (61)$$

wobei

$$\epsilon = \frac{T - T_C}{T_C}$$

die reduzierte Temperaturdifferenz zur kritischen Temperatur T_C ist. Der kritische Exponent β ist definiert durch

$$\beta = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln M}{\ln (-\epsilon)} \quad (62)$$

Der Ordnungsparameter der beiden Drahtmessungen aus Fig. 13 ist in Fig. 15a doppellogarithmisch gegen ϵ aufgetragen. Für die kritische Konzentration und kritische Temperatur ist 0.31 H/Nb resp. 171°C eingesetzt worden. Für $(-\epsilon) \approx 10^{-2}$ weicht M von der eingezeichneten Geraden zu kleineren Werten hin ab. Durch Variation von T_C ist es möglich, diese Werte ebenfalls auf eine gemeinsame Gerade zu bringen. Damit erhält man für die beiden Messungen kritische Temperaturen von 168 bzw. 169.5°C.

So ermittelte kritische Temperaturen wären offensichtlich zu niedrig, denn der Fehler von $T_C = 171^\circ\text{C}$, der sich aus der Phasentrennung selbst ergibt, beträgt höchstens ein Grad. Die Methode der Variation von T_C scheint im hier diskutierten Temperaturbereich von $(-\epsilon) \geq 10^{-2}$ nicht geeignet zu sein. Andererseits sind gerade die M-Werte, die von der Geraden abweichen, auf Grund eventuell nicht vollständig abgebauter Kohärenzspannungen mit größeren

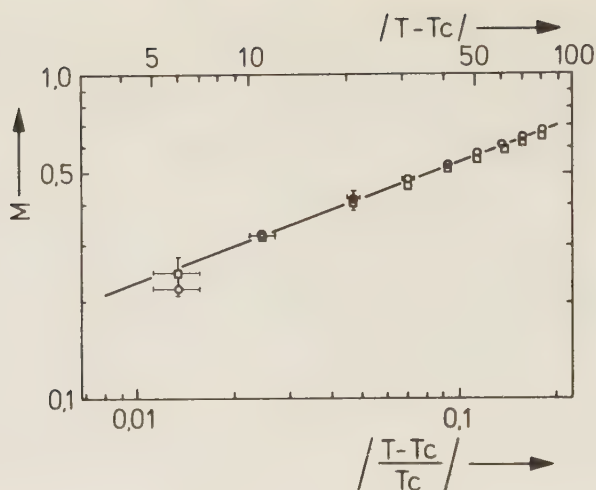


Fig. 15a Doppeltlogarithmische Darstellung des Ordnungsparameters. Der Ordnungsparameter wird mit Gl. (60) aus der Koexistenzkurve in Fig. 13 bestimmt. $\circ$ Niob Draht 1, $\square$ Niob Draht 2

Unsicherheiten behaftet. ⁺ Im Vergleich zum ideal inkohärenten Fall hat der Ordnungsparameter eher die Tendenz, zu klein zu sein. Berücksichtigt man diesen Fehler, dann ergibt sich aus der Steigung der Geraden in Fig. 15a der kritische Exponent β zu:

$$\beta = 0.37 \begin{matrix} + 0.03 \\ - 0.02 \end{matrix}$$

β ist damit deutlich kleiner als der Wert 0,5, den man in Molekularfeldnäherung erhält /55/. Er läßt sich eher vergleichen mit den Exponenten, die für freie reale Gase gefunden werden: z.B. 0.34 ± 0.015 für CO_2 /56/, und 0.35 ± 0.015 für Xe /57/.

⁺ Bei der Bestimmung von β aus dem inkohärenten Ordnungsparameter steckt man in dem Dilemma, daß einerseits für eine Aussage über den kritischen Bereich die M-Werte möglichst klein sein sollten, daß aber andererseits gerade diese Werte auf Grund nicht vollständig abgebauter Kohärenzspannungen am unsichersten sind.

In den klassischen Modellen (Landau-Theorie, Molekularfeldnäherung (MFN), Curie-Weiss Modell usw) wird angenommen, daß die Wechselwirkung langreichweitig ist und am kritischen Punkt keine Fluktuationen auftreten. Es kann heute als gesichert gelten, daß die Abweichungen der experimentell bestimmten kritischen Exponenten von den Voraussagen der klassischen Modelle in diesen Annahmen begründet ist /58/. Es ist daher naheliegend, im vorliegenden Fall einen Zusammenhang zwischen $\beta < 0,5$ und der Anomalie des thermischen Expansionskoeffizienten von Nb oberhalb des kritischen Punktes von H in Nb (III.2) zu sehen.

In I.4 wurde bei der Diskussion der Phasenübergänge in kohärenten Metall-Wasserstoff Systemen implizit die Gültigkeit der MFN vorausgesetzt /4/. Die vorliegenden Ergebnisse widersprechen nicht dieser Voraussetzung, da sie sich auf den inkohärenten Zustand von Wasserstoff in Niob beziehen. Im kohärenten Zustand sollte die MFN eine gute Näherung für die Beschreibung des α - α' Phasenübergangs sein, weil die elastische Wechselwirkung von makroskopischer Reichweite ist und die kritischen Fluktuationen durch Kohärenzspannungen drastisch reduziert sind. Im inkohärenten Zustand ist die Wechselwirkung dagegen kurzreichweitig und auf die Phasen selbst beschränkt. Die Möglichkeit kritischer Fluktuationen wird in diesem Zusammenhang von Wagner in /26/ diskutiert.

Frühere Experimente zur Bestimmung von kritischen Exponenten des NbH-Systems liefern keine Abweichungen von den klassischen Werten /47,59/. Man muß aber berücksichtigen, daß bis heute keine in situ Experimente durchgeführt wurden. Es ist daher zweifelhaft, ob die früheren Messungen eine Aussage über den kritischen Bereich liefern.

Der Einfluß, den elastische Spannungen auf den kritischen Punkt haben, nachdem der Kristall durch Abkühlung irreversibel inkohärent geworden ist (vgl. IV.2.5), wird besonders deutlich in den Messungen der spezifischen Wärme von Heibel et al. /59/. Beim Aufheizen der Proben findet man statt einer scharfen Anomalie einen über 60 Grad verbreiterten Peak der spezifischen Wärme. Eine Bestimmung des kritischen Exponenten α , der die Anomalie der spezifischen Wärme am kritischen Punkt beschreibt, ist aus solchen Experimenten nicht möglich.

Der kritische Exponent γ kann aus Gorsky-Effekt Messungen abgeleitet werden: mit der Beziehung (58) und

$$(\partial \mu / \partial \rho)^{-1} = \rho^2 K_T \sim \epsilon^{-\gamma}$$

für die kritische Divergenz der Kompressibilität K_T des Gittergases erhalten Tretkowski et al. /47/ für $\epsilon \geq 2 \times 10^{-2}$ keine Abweichung vom Curie-Weiss Gesetz, d.h. $\gamma = 1$.

Messungen an PdH_{0.61}/ und PdAg_{0.1}H_{0.53}/ liefern innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls die klassischen Werte für die kritischen Exponenten.

Der Unterschied zwischen dem Exponenten $\beta = 0.37$ und $\beta = 0.5$ in MFN wirkt sich graphisch kaum aus. In Fig. 15b ist der experimentell bestimmte Ordnungsparameter verglichen mit dem Ordnungsparameter in MFN, der gegeben ist durch /31/:

$$M = \tanh \frac{M T_c}{T} \quad (T_c = 444 \text{ } ^\circ\text{K}) \quad (63)$$

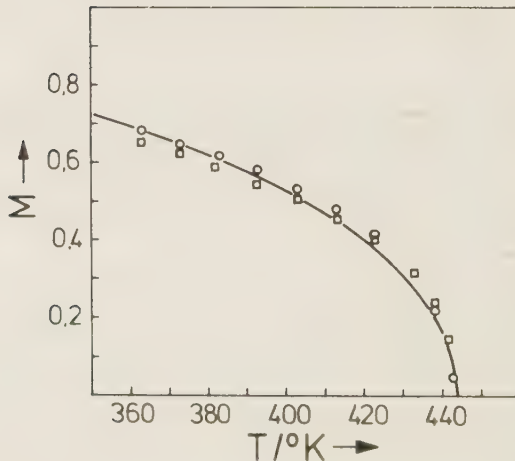


Fig. 15b Vergleich des experimentell bestimmten Ordnungsparameters mit dem Ordnungsparameter in Molekularfeldnäherung. Die Symbole o, □ entsprechen denen in Fig. 13, — wurde aus Gl. (63) berechnet

Solange nicht der unmittelbar kritische Bereich interessiert, kann man davon ausgehen, daß die MFN für eine phänomenologische Diskussion des inkohärenten Phasendiagramms und zur Berechnung elastischer Spannungen aus der Konzentrationsdifferenz $C_{\alpha'} - C_{\alpha}$ (vgl. VI) eine hinreichend gute Beschreibung der $\alpha - \alpha'$ Phasengrenze liefert.

2.4 Diskussion der kritischen Temperatur

Die Theorie der elastischen Wechselwirkung liefert für die kritische Temperatur den Ausdruck (Gl. (41)):

$$K_B T_C = \frac{\gamma P_0^2 K_T}{a^3} C_C$$

Die kritische Konzentration ergibt sich aus (52) zu:

$$C_C = 3 \frac{\Omega}{K_T P_0} \frac{\Delta a_C}{a}$$

wobei $\Delta a_C/a$ die Gitterkonstantenänderung zur kritischen Konzentration C_C ist.

Damit folgt:

$$K_B T_C = \frac{3}{2} \gamma P_0 \frac{\Delta a_C}{a} \quad (64)$$

In (64) stehen nur noch experimentell unabhängig bestimmbare Meßgrößen, mit denen der Curie-Weiss-Faktor berechnet werden kann. Mit

$$\begin{aligned} P_0 &= 3.33 \text{ eV} / 36/ \\ T_C &= (444 \pm 1)^\circ \text{K} \\ \frac{\Delta a_C}{a_0} &= (18 \pm 0.6) \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

folgt für den Curie-Weiss Faktor:

$$\gamma = 0.425 \pm 0.02$$

Dieser Wert ist zu vergleichen mit theoretischen Berechnungen, um eine Aussage über die Anwendbarkeit der elastischen Wechselwirkung machen zu können.

Bei elastischer Isotropie erhält man für γ (vgl. Gl. (39) und /4/):

$$\gamma = 1 - \frac{1}{C_{11}K_T}$$

Einsetzen der elastischen Konstanten von Niob /62/ liefert $\gamma = 0.29$ und mit Gl. (64) folgt $T_C = 302^\circ \text{K}$.

Die Annahme der elastischen Isotropie ist offensichtlich zu einfach und führt zu Widersprüchen mit dem Experiment. Eine realistische Berechnung von γ ist schwierig, weil in γ alle kurzreichweitigen elektronischen und elastischen Anteile der Wechselwirkung eingehen. Horner und Wagner haben in /63/ die elektronische Wechselwirkung zu einer harten Kugel-Wechselwirkung idealisiert und die kurzreichweitige elastische Wechselwirkung gittertheoretisch behandelt. Sie erhalten damit eine kritische Temperatur von 460°K und eine kritische Konzentration $C_C = 0.36$. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist zufriedenstellend und weist darauf hin, daß die elastische Wechselwirkung eine dominierende Rolle bei dem Phasenübergang $\alpha - \alpha'$ von Wasserstoff in Niob spielt.

2.5 Hysterese im α - α' Koexistenzbereich

Die inkohärente Phasentrennung α - α' bei $T < T_C$ führt zu einer irreversiblen Koexistenz der Phasen mit unterschiedlichen Konzentrationen oberhalb des kritischen Punktes.

In Fig. 17 ist die Gitterkonstantenmessung an einem Draht dargestellt, der nach in situ Beladung mit der kritischen Wasserstoffkonzentration sukzessiv abgekühlt wurde. Ursprünglich findet man oberhalb des kritischen Punktes nur eine homogene Phase. Nach inkohärenter Phasentrennung und Abkühlung um wenige Grade unter T_C laufen die Koexistenzkurven der α und α' Phase beim Aufheizen nicht mehr reversibel zusammen, sondern bleiben auch für $T > T_C$ aufgespalten (Δ).

Kühlt man anschliessend wieder ab, dann zeigen die Koexistenzkurven bis zur Phasengrenze einen nahezu parallelen Verlauf (∇), der dann wieder in die inkohärente Phasengrenze einmündet. Die Aufspaltung oberhalb von T_C ist umso größer, je weiter man zuvor unter T_C abgekühlt hat. Bezüglich dieser Hysterese konnte kein Zeiteffekt festgestellt werden.

Nach 24stündiger Temperung bei 300°C war der Konzentrationsunterschied genauso groß wie unmittelbar nach einer Relaxationszeit von ca. 15 Minuten. Es muß daher angenommen werden, daß die inhomogene Wasserstoffkonzentration oberhalb des kritischen Punktes auf Grund einer vorausgegangenen irreversiblen Zustandsänderung bei $T < T_C$ einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entspricht.

In anderen Probengeometrien findet man ähnliche Hystereseeffekte, die in Kapitel VI insgesamt ausführlicher diskutiert werden. An dieser Stelle soll nur festgestellt werden, daß

- inkohärente Phasentrennung eine irreversible, inhomogene Dichteverteilung oberhalb des kritischen Punktes zur Folge hat, und
- die inkohärente α - α' Phasengrenze nur durch Abkühlung gewonnen werden kann.

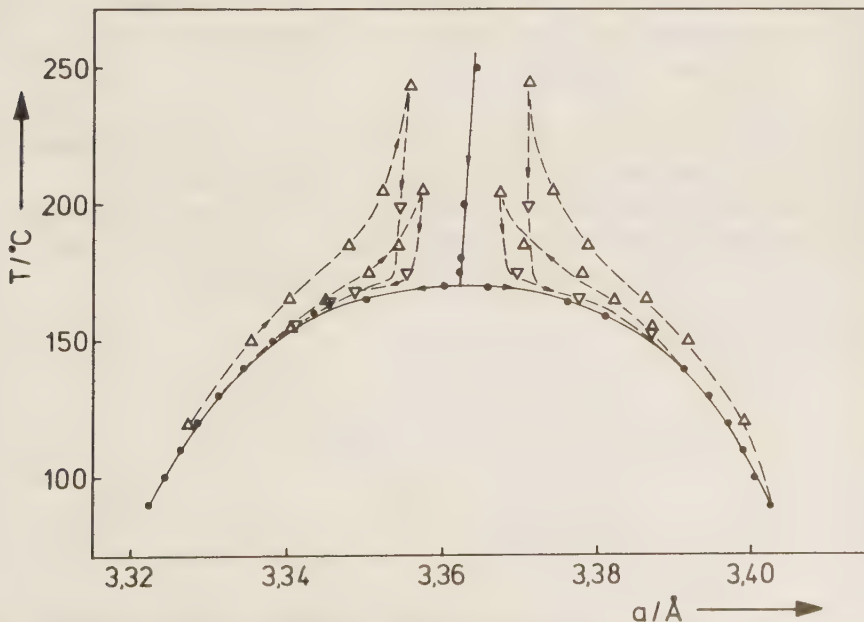


Fig. 17 Irreversible Phasentrennung und Hystereseeffekte oberhalb des kritischen Punktes. ● Neukurve nach in situ Beladung, Δ Aufheizkurven, ∇ Abkühlkurven nach inkohärenter Phasentrennung

Eine Methode, die die Phasengrenze durch Aufheizen und Abkühlen festlegt, wie das in 1. erwähnte Verfahren der verschwindenden Phasen, muß bei Anwesenheit von Hystereseeffekten automatisch zu großen Fehlern führen.

3. Das α - β Koexistenzgebiet

Der Übergang von der α' zur β Phase kann als Kristallisationsvorgang der Gitterflüssigkeit aufgefaßt werden, bei dem - wie in anderen Systemen auch - Unterkühlungseffekte auftreten können. Im Gegensatz dazu sind beim Übergang von der β zur α' Phase - also beim Schmelzen der β Phase - keine Überhitzungseffekte zu erwarten. Die richtige Lage der α - β Phasengrenze sowie der Tripellinie erhält man daher nur durch Erwärmen der Proben. Hystereseerscheinungen, ähnlich wie im α - α' Koexistenzbereich können hier vernachlässigt werden, zum einen, weil sich die Konzentrationen entlang der Phasengrenzen nur wenig ändern und zum anderen, weil die Wirkung elastischer Spannungen auf die Phasengrenzen in diesem Temperaturbereich nicht so groß ist. Alle im folgenden dargestellten Messungen sind aus diesem Grund durch Aufheizen der NbH (D) Kristalle gewonnen worden. Die Hysterese an der Tripellinie auf Grund des Phasenübergangs α - $\alpha' \leftrightarrow \alpha - \beta$ wird in IV.3.4 separat diskutiert.

Der Koexistenzbereich α - β wurde sowohl für Wasserstoff als auch für Deuterium untersucht. Die Methode entspricht der im α - α' Bereich angewandten: bei konstanter Gesamtkonzentration wird die Gitterkonstantenänderung beider Phasen mit Variation der Temperatur (hier Erhöhung) bestimmt. Die Ergebnisse für Wasserstoff und Deuterium sind in Fig. 18 zusammengefaßt.

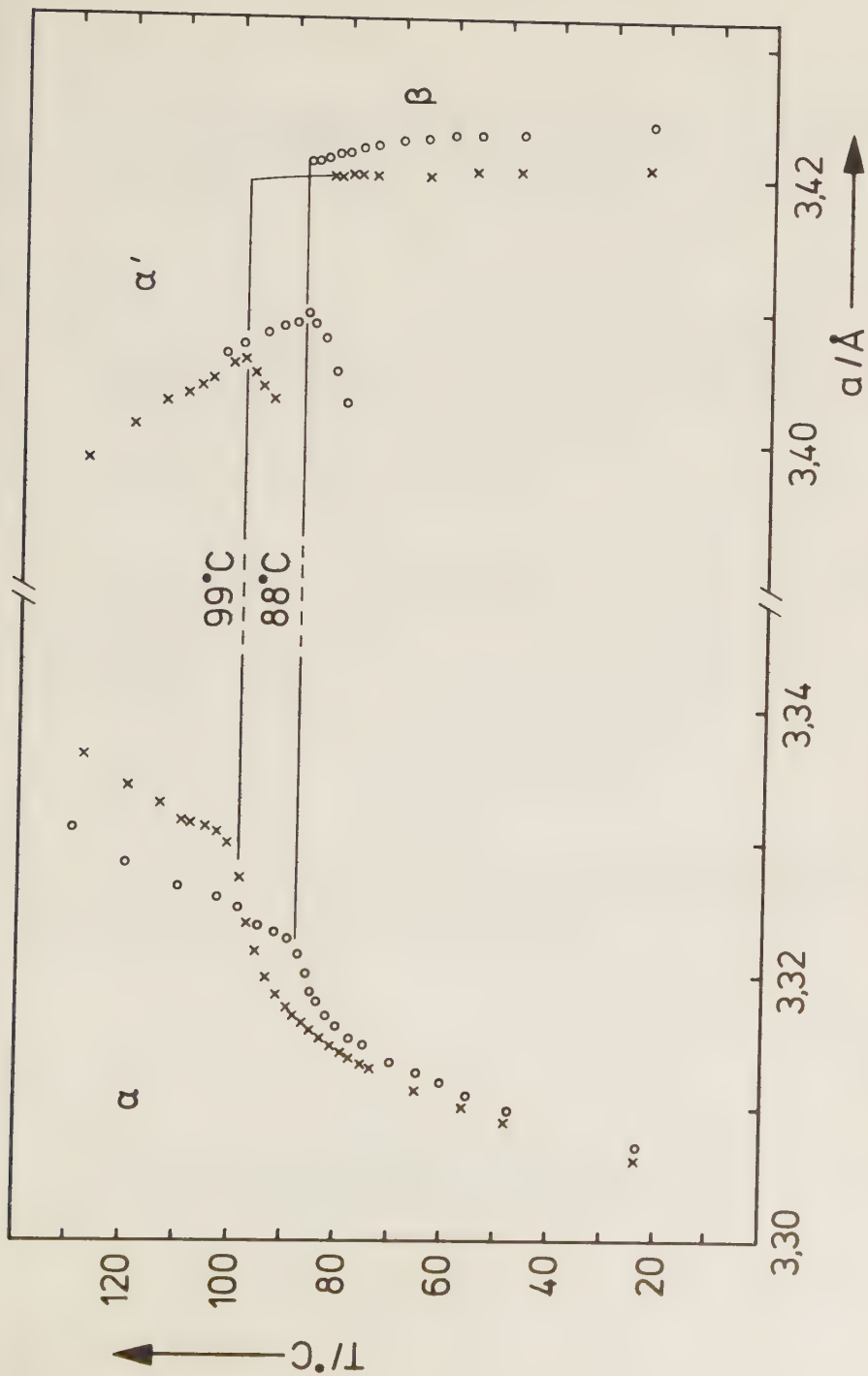


Fig.18 Gitterparameter der α und β Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff (o) und Deuterium (x) in Niob.
Zur Kennzeichnung der β Phasengrenze ist eine pseudokubische Gitterkonstante eingetragen (vgl.3.2)

3.1. Die α Phasengrenze

Bei 20°C ist die Gitterkonstantenänderung an der Löslichkeitsgrenze beider Isotope innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß und gegeben durch:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = (1.8 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$$

Die Gitterkonstantenänderung in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt zumindest für kleine Konzentrationen keinen Isotopieeffekt /36/. Daher ist die Löslichkeitsgrenze für Wasserstoff und Deuterium bei 20°C

$$C = (0.031 \pm 0.003) H(D)/Nb$$

Die Phasengrenze beider Isotope verläuft mit Temperaturerhöhung nahezu parallel; erst in der Nähe der Tripellinie laufen die Phasengrenzen auseinander und weisen auf einen deutlichen Isotopieeffekt hin (vgl. IV.3.3 Tripellinie). In Fig. 19 sind die Konzentrationen der Löslichkeitsgrenzen einfach logarithmisch über $1/T$ aufgetragen. Bis ca. 60°C kann die Temperaturabhängigkeit mit

$$C = C_0 e^{-\Delta H/K_B T} \quad (65)$$

beschrieben werden. Für Wasserstoff und Deuterium ist der Vorfaktor

$$C_0 = (2.46 \pm 0.1) H(D)/Nb$$

und die Lösungsenthalpie

$$\Delta H = (112 \pm 10) \text{ meV}$$

Die Lösungsenthalpie stimmt sehr gut mit Widerstandsmessungen von Westlake /64/ und Pfeiffer and Wipf /65/, mit Channeling-Experimenten von Whitton et al /66/ und mit Gorsky-Effekt-Messungen von Schaumann et al. /67/ überein, die alle bei Temperaturen $T < 300$ K ausgeführt wurden. Bezüglich des Vorfaktors sind kleine Differenzen zu verzeichnen.

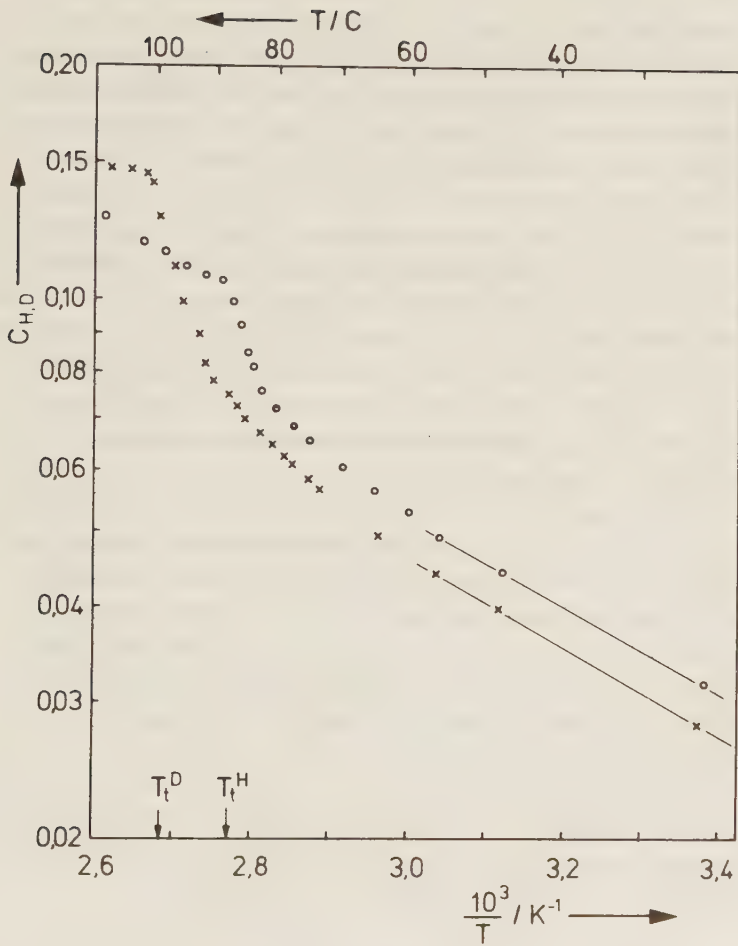


Fig. 19 α -Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff (o) und Deuterium (x) in Niob

Die o.a. Autoren (ausgenommen /67/) geben für C_0 Werte zwischen 3.7 und 5.4 H/Nb an. Dies liefert eine Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur von 0.038 bis 0.046 H/Nb. Nach den vorliegenden Messungen scheinen diese Werte zu hoch zu sein. Der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse liegt vermutlich in den verschiedenen Meßmethoden: in allen oben erwähnten Messungen geht man von einer kleinen Konzentration im homogenen α Phasenbereich aus und erzeugt durch Abkühlung eine Ausscheidung der β Phase, die an der Löslichkeitsgrenze einsetzt.

Der Ausscheidungsprozeß kann durch mannigfache Einflüsse verzögert sein, wie z.B. durch fehlende Keimbildungszentren oder durch die elastische Verzerrungsenergie, die bei der Bildung der β -Phase aufzubringen ist. Bei der hier angewandten kontinuierlichen Methode koexistieren die beiden Phasen von vorneherein im ganzen untersuchten Temperaturbereich, so daß die erwähnten Schwierigkeiten nicht auftreten können. Es ist daher plausibel, daß die Löslichkeitsgrenze bei den zitierten Arbeiten zu höheren Konzentrationen hin verschoben ist.

In Fig. 19 erkennt man, daß die Löslichkeitsgrenzen oberhalb von 60°C von dem exponentiellen Verlauf abweicht und bis zur Tripellinie sehr stark ansteigt. Das ist gleichbedeutend mit einer temperaturabhängigen Lösungsenthalpie, die unterhalb der Tripellinie anomal hohe Werte von ca. 700 meV annimmt. Der Knick in der Löslichkeitsgrenze kennzeichnet die Lage der Tripellinie, denn er trennt die Bereiche unterschiedlicher Kondensationswärmen beim Übergang $\alpha \rightarrow \alpha'$ bzw. $\alpha \rightarrow \beta$. Die Differenz entspricht der Kristallisationswärme, die bei dem strukturellen Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta$ frei wird. Eine knickartige Stelle in der α Löslichkeitsgrenze war daher zu erwarten. Überraschend und bisher noch nicht geklärt ist dagegen die grosse Anomalie unterhalb des Tripelpunkts.

3.2. Die β Phasengrenze

Der Phasenübergang $\alpha' \rightarrow \beta$ entspricht einem Ordnungs - Unordnungs- Phasenübergang der Protonen auf ihren Zwischengitterplätzen; in der β - Phase besetzen sie nur ganz bestimmte z-Plätze.

Durch den Ordnungsprozeß wird das Wirtsgitter monoklin verzerrt.

Es ist daher zweckmäßig, eine neue orthorhombisch flächenzentrierte Einheitszelle zu wählen, wie sie in Fig. 2o angedeutet ist.

In den Koordinaten des fco-Gitters geben Somenkov et al. /12/ die von den Protonen (Deuteronen) besetzten z-Plätze an:

$$\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right)$$

Im fco Gitter des Niobs spalten die ursprünglichen (hh0)

Reflexe des bcc Gitters auf in (2h 00), (hhh) und (0 2h 0) Reflexe.

Mit diesen drei Reflexen ist es möglich, alle Parameter der orthorhombischen und ursprünglich kubischen Zelle zu bestimmen:

Aus den Gitterparametern a,b,c der orthorhombischen Zelle folgen die Gitterparameter a', b', c' der monoklinen (pseudokubischen) Zelle mit:

$$a' = b' = (a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} / 2 \quad (66)$$

$$c' = c$$

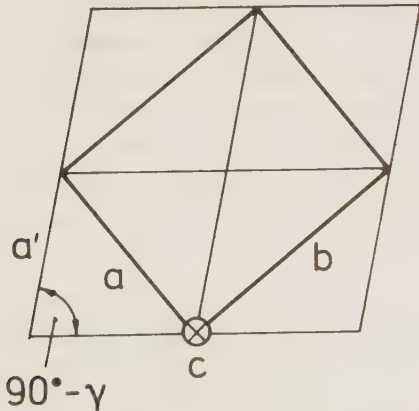


Fig. 2o Achsen der orthorhombischen und pseudokubischen Einheitszelle

Daraus sind die folgenden Parameter ableitbar:

Scherwinkel γ :

$$\gamma = \arccos \left[2 / \left(\frac{b}{a} + \frac{a}{b} \right) \right] \quad (67)$$

Tetragonalität t :

$$t = \frac{a'}{c} - 1 \quad (68)$$

Volumen der pseudokubischen Einheitszelle:

$$V_{pc} = a'^2 c \cdot \cos \gamma \quad (69)$$

Geometrisch gemittelte Gitterkonstante:

$$a_{pc} = (V_{pc})^{1/3} \quad (70)$$

Eine genaue Untersuchung dieser Parameter läßt sich am günstigsten an $[110]$ -orientierten Einkristallen durchführen. Da die β Phase bei der Ausscheidung Domänen bildet /68/, liegen einige der $\{hhh\}$, $\{2h\ 00\}$, $\{0\ 2h\ 0\}$ Ebenen immer parallel zur Oberfläche und liefern gute Bragg-Reflexe (vgl. Fig. 21). Die folgenden Messungen sind daher an $[110]$ -orientierten $NbH_{0.3}$ und $NbD_{0.3}$ Einkristallen ausgeführt worden.

In Fig. 22 ist die Temperaturabhängigkeit der oben definierten Parameter entlang der β Phasengrenze zwischen dem Koexistenzgebiet α - β und der β Phase von 20°C bis zur Tripellinie dargestellt. Die b - und c -Achse werden mit steigender Temperatur kleiner, während die a -Achse zunimmt. Das bewirkt ein gegenläufiges Temperaturverhalten des Scherwinkels γ und der Tetragonalität t . Bei 83°C deutet sich eine Umkehr an. Die pseudokubische Gitterkonstante a_{pc} bleibt von diesen Änderungen unberührt und ist bis in die Nähe der Tripellinie nahezu konstant.

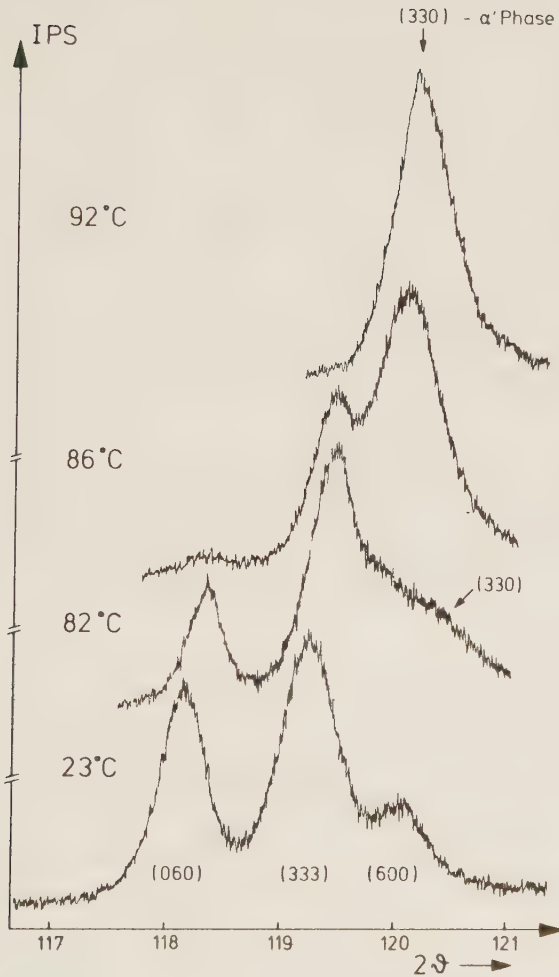


Fig. 21 Bragg-Reflexe in der β -Phase. Das verfrühte Erscheinen des (330) Reflexes der α' -Phase kann auf den Einfluß von Verunreinigungen an der Oberfläche zurückgeführt werden (vgl. IV.4)

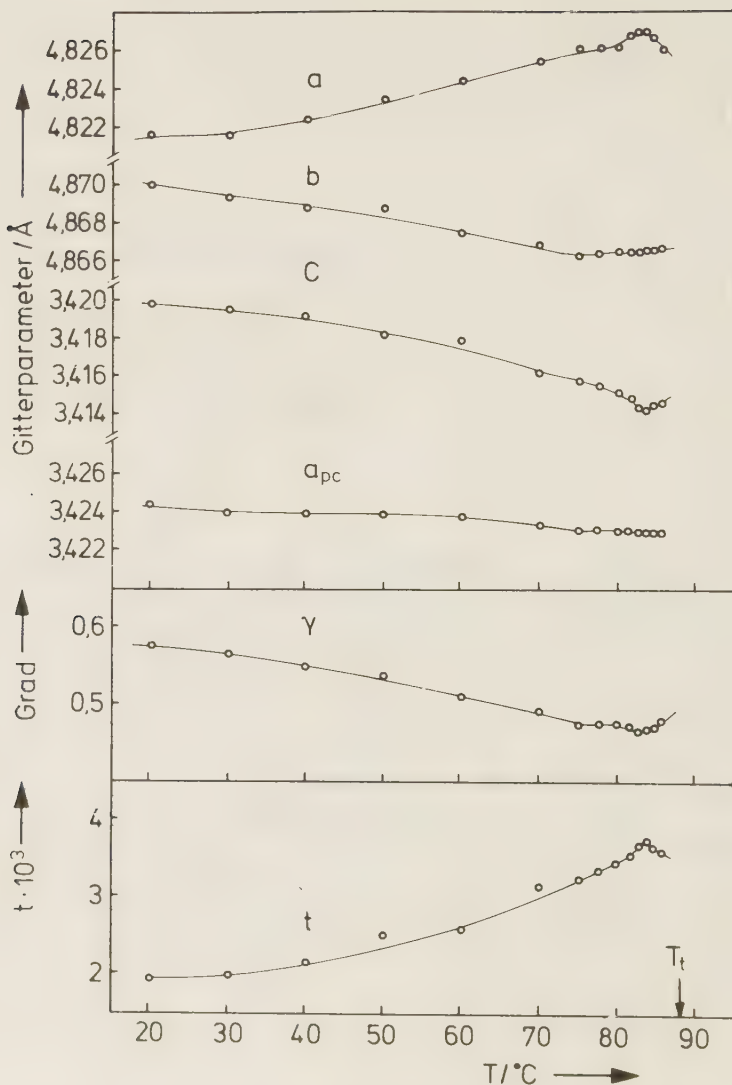


Fig. 22 Gitterparameter der orthorhombischen Einheitszelle, Scherwinkel γ und Tetragonalität t in Abhängigkeit von der Temperatur entlang der β -Phasengrenze zwischen dem α - β Koexistenzgebiet und der β -Phase

In Fig. 18 wurde a_{pc} als Gitterkonstante der β Phase sowohl für Wasserstoff wie für Deuterium eingetragen. Die Temperaturabhängigkeit der orthorhombischen Parameter konnte nicht direkt bis zum Tripelpunkt (88°C) verfolgt werden. Eine vorzeitige Bildung der α -Phase - bedingt durch Verunreinigungen an der Oberfläche (vgl. 4. Einfluß von Verunreinigungen) - beeinflusst die Bragg-Reflexe der Phase so sehr, daß ihre Lage kaum noch sicher bestimmt werden kann. In Fig. 21 erkennt man, daß bereits bei 82°C der (330)-Reflex der α -Phase auftaucht und bei 86°C stark an Intensität gewonnen hat, so daß der (600)-Reflex der β Phase nicht mehr zu erkennen ist.

Die gleichen Probleme traten auch bei Messungen an deuteriumbeladenen Einkristallen auf, so daß hier die orthorhombischen Parameter ebenfalls nur schwer bis zur Tripellinie bestimmt werden konnten. Bis 85°C ist aber sicher, daß die β Phasengrenze von Deuterium das gleiche qualitative Temperaturverhalten zeigt wie die β Phasengrenze von Wasserstoff. Unterschiede ergeben sich nur in einigen Absolutwerten, die in Tabelle 2 zusammengefaßt sind. Am auffälligsten ist die kleinere pseudokubische Gitterkonstante bei Raumtemperatur von $3,42 \text{ \AA}$ für Deuterium im Vergleich zu $3,424 \text{ \AA}$ für Wasserstoff, sowie die verschwindende Tetragonalität der β -Phase von NbD bei Raumtemperatur.

Die β Phasengrenze kann aus den Meßwerten nicht ermittelt werden, weil die Konzentrationsabhängigkeit der orthorhombischen Parameter nicht bekannt ist. Die von Pick /69/ bestimmten Konzentrationsabhängigkeiten lassen sich mit den eigenen Ergebnissen nicht vereinbaren: da nach Pick alle Parameter mit der Konzentration zunehmen, müßte man z.B. aus dem Temperaturverhalten der a-Achse auf eine positive Steigung der β Phasengrenze schließen und aus dem Temperaturverhalten der b und c-Achse auf eine negative Steigung. Dies ist nicht nur ein Widerspruch in sich; da die Konzentration der α Phase mit abnehmender Temperatur kleiner wird, würde eine positive Steigung der β Phasengrenze der Nebenbedingung einer konstanten Gesamtkonzentration widersprechen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der orthorhombischen Gitterparameter wurde ebenfalls von Rashid and Scott /23/ untersucht, ohne daß ein systematischer Zusammenhang festgestellt werden konnte.

Tabelle 2
Parameter der β -Phase an der Löslichkeits-
grenze bei 20°C

	$a_{pc}/\text{\AA}$	$a'/\text{\AA}$	$t \cdot 10^3$	γ/Grad
NbH	3.424	3.426	+2	0.55
NbD	3.420	3.421	0	0.55

3.3 Tripellinie

Die Lage der Tripellinie kann aus drei korrespondierenden Punkten im Phasendiagramm geschlossen werden:

1. Aus dem Knick in der α Phasengrenze,
2. aus der Auflösung der β Phase, erkenntlich an dem Verschwinden der aufgespaltenen Bragg-Reflexe.
3. aus dem Verlauf der α' Phasengrenze, die bereits unterhalb der Tripellinie durch Verunreinigung an der Oberfläche auftritt und an der Tripellinie knickartig in den normalen α' Phasengrenzverlauf oberhalb der Tripellinie übergeht (vgl. dazu IV.4 Einfluß und Verunreinigungen, und Fig. 18).

Aus diesen drei Anhaltspunkten, die in allen untersuchten Fällen exakt auf einer Horizontalen im Phasendiagramm liegen, ergeben sich die folgenden Temperaturen für den Tripelpunkt

a) von Wasserstoff in Niob:

$$T_t^H = (88 \pm 1)^\circ\text{C}$$

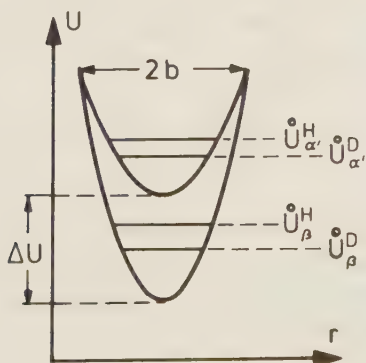
b) von Deuterium in Niob:

$$T_t^D = (99 \pm 1)^\circ\text{C}$$

Die oben angegebene Tripelpunkttemperatur von Wasserstoff in Niob stimmt sehr gut mit anderen Messungen überein, die ebenfalls von Volumeneffekten abhängen: Pryde and Titcomb/8/ erhalten aus der Widerstandsänderung beim Aufheizen der Probe eine Übergangstemperatur von 88°C , Heibel et al. /70/ finden aus der spezifischen Wärme 87°C . Die optischen Untersuchungen der Auflösung der β Phase an der Oberfläche (Schober /71/, 84°C) und die thermische Analyse an Pulverproben (Walter and Chandler /7/, 74°C) liefern deutlich tiefer liegende Werte. Die zu niedrigen Temperaturen können auf den Einfluß von Verunreinigungen zurückgeführt werden, wie in IV.4 gezeigt wird.

Für die Temperatur des Tripelpunkts von Deuterium in Niob liegen keine Vergleichsmessungen vor.

Die Größenordnung des Isotopieeffektes bezüglich der Tripelpunkttemperatur kann nach der Arbeit von Entin et al. /72/ abgeschätzt werden: bei dem strukturellen Phasenübergang $\alpha' \rightarrow \beta$ wird das Potential der Protonen bzw. Deuteronen abgesenkt. Ist mit der Absenkung eine Änderung der Kraftkonstanten verbunden, dann verschieben sich die Nullpunktsenergien der beiden Isotope verschieden stark:



$$\Delta U^D = \sqrt{\frac{m_H}{m_D}} \cdot \Delta U^H \quad (71)$$

wobei

$$U_{\alpha', \beta}^H, D$$

die Energieniveaus der Nullpunktschwingungen von H und D in der α' bzw. β -Phase kennzeichnet.

Die Übergangstemperatur ist gegeben durch

$$T_t = \Delta U / \Delta S_{\text{konf.}} \quad (72)$$

dabei setzt sich ΔU aus der Änderung der Konfigurationsenergie ΔU_{konf} und der Schwingungsenergie ΔU_{vib} zusammen und ΔS ist die mit dem Übergang verbundene Entropieänderung, die näherungsweise gleich der Änderung der Konfigurationsentropie gesetzt wird. Setzt man voraus, daß $\Delta U_{\text{konf.}}$ und $\Delta S_{\text{konf.}}$ für beide Isotope gleich ist, dann unterscheiden sich die Übergangstemperaturen um:

$$T_t^D - T_t^H = \frac{\Delta U^D - \Delta U^H}{\Delta S_{\text{konf}}} = \frac{((m_H/m_D)^{1/2} - 1) \Delta U^H}{\Delta S_{\text{konf}}} \quad (73)$$

Für diesen Ausdruck erhält man unter der Annahme, daß das Potential in Abstand b sich nicht ändert, den Ausdruck:

$$\frac{T_t^D - T_t^H}{T_t^H} = \frac{3 \pi (1 - (m_H/m_D)^{1/2})}{2 \omega_H m_H b^2} \quad (74)$$

Der Potentialradius b wird aus den maximalen Schwingungsamplituden in Richtung der Normalschwingungen zu $b = \sqrt{3/40} a$ abgeschätzt, wobei a die Gitterkonstante ist. Die Schwingungsfrequenz ergibt sich aus der Mittelung über die Energieniveaus der Normalmoden /44/ zu

$\langle \hbar \omega_H \rangle = 146 \text{ meV}$. Mit $T_t^H = 361^\circ \text{K}$ erhält man

$$T_t^D - T_t^H = 5.5^\circ$$

Im Vergleich dazu wurde $\Delta T = 11^\circ$ gemessen. Die Übereinstimmung kann als sehr zufriedenstellend bezeichnet werden. Sie zeigt, daß bereits die einfache Abschätzung der Änderung der Nullpunktschwingung einen Isotopieeffekt liefert, der in der richtigen Größenordnung liegt.

Aus dem Isotopieeffekt bezüglich der Tripellinie kann man schließen, daß auch die Lösungsenthalpie der α Phasengrenze isotopieabhängig sein sollte. Der Effekt liegt allerdings in der Größenordnung von 1% und damit vermutlich unter der Nachweisgrenze.

3.4. Hysterese an der Tripellinie

An der Tripellinie des Phasenübergangs $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha'$ von Wasserstoff in Niob findet man eine ausgeprägte Hysterese (Fig. 23): Beim Aufheizen ist die Übergangstemperatur 88°C , beim Abkühlen $83,5^\circ\text{C}$.

Neben der Hysterese in der Umwandlungstemperatur tritt noch eine Hysterese bezüglich der Phasengrenze auf:

die α Phasengrenze hat am Tripelpunkt eine weniger ausgeprägte Anomalie beim Übergang $\alpha - \alpha' \rightarrow \alpha - \beta$ als beim Übergang $\alpha - \beta \rightarrow \alpha - \alpha'$.

Ebenso führt die Auflösung der β Phase auf eine α' Phasengrenze, die zu höheren Konzentrationen hin verschoben ist als diejenige, die man durch Abkühlung findet.

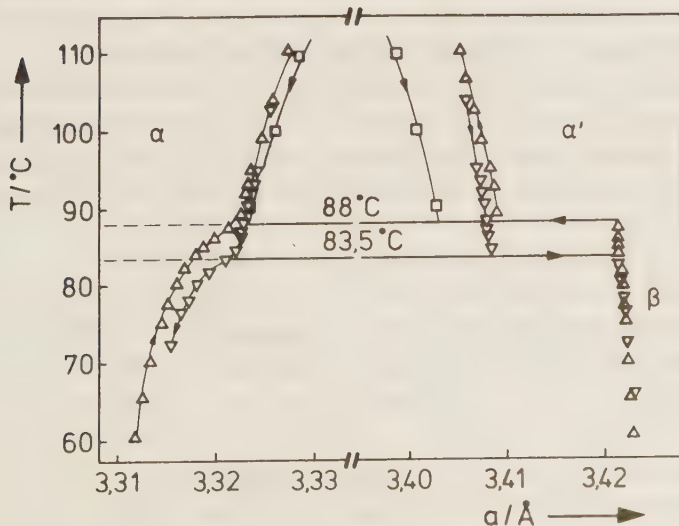


Fig. 23 Hysterese an der Tripellinie

Δ Phasengrenzen beim Erwärmen, ∇ beim Abkühlen der Probe. $\square$ entspricht der α, α' Phasengrenze in Fig. 12

Zum Vergleich sind in Fig. 23 zwei Abkühlkurven der $\alpha\alpha'$ -Phasengrenze eingezeichnet: eine, die man nach vorausgegangener Erwärmung auf 110°C erhält (∇) und eine, die man durch Abkühlung nach in situ Beladung findet, ($\bullet$), identisch mit Fig. 12. Die β -Phasengrenze wird, abgesehen von der Umwandlungstemperatur, nicht von der Hysterese beeinflusst. Ganz ähnliche Verhältnisse wurden an der Tripellinie von Deuterium in Niob festgestellt.

Die in Fig. 23 dargestellte Hysterese stimmt exakt mit Widerstandsmessungen von Pryde and Titcomb überein /8/. Diese Autoren finden beim Aufheizen einen sehr steilen Widerstandsanstieg bei 88°C und einen ebenso steilen Abfall bei $83,5^{\circ}\text{C}$.

Die Hystereseerscheinung an der Tripellinie hat ihren Grund in einer sprungartigen Konzentrationsänderung bei dem strukturellen Phasenübergang $\alpha' \rightarrow \beta$. Nimmt man an, daß bei kritischer Gesamtkonzentration nur die Volumenanteile der α' -Phase in die β -Phase umgewandelt werden, dann ist mit der Konzentrationsänderung am Tripelpunkt eine relative Volumenänderung $(V_{\text{pc}}^{\beta} - V^{\alpha'}) / V^{\alpha'}$ von ca. 1.7% verbunden, wobei V_{pc}^{β} das Volumen der pseudokubischen Einheitszelle in der β -Phase ist. Die ersten Keime der β -Phase werden in der α' -Phase kohärent ausgeschieden. Wegen der Volumenänderung sind mit der Ausscheidung Kohärenzspannungen verbunden, die zu einer Erhöhung der freien Energie führen. Weitere Phasenumwandlung wird dann verhindert, so daß eine Unterkühlung der α' -Phase auftritt. Bei tieferen Temperaturen werden schließlich neue Versetzungen gebildet, die den Unterschied der Gitterkonstanten in der α und β -Phase ausgleichen und so das Wachsen der β -Ausscheidungen ermöglichen. Mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur wurde gezeigt, daß im Übergangsgebiet zwischen den Phasen α und β große Versetzungsdichten lokalisiert sind /73, 74/.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor, wenn man einen Nb-Kristall mit kleiner Wasserstoffkonzentration unter die α -Phasengrenze abkühlt /64,75/. Die relative Volumenänderung bei der Ausscheidung der β -Phase ist dann allerdings mit ca. 12% wesentlich größer als im hier vorliegenden Fall.

Beim Phasenübergang $\alpha - \beta \rightarrow \alpha - \alpha'$ tritt am Tripelpunkt wieder die gleiche Volumenänderung in umgekehrter Richtung auf wie bei der Abkühlung, d.h.

$$\Delta V_{\alpha',\beta} = - \Delta V_{\beta,\alpha'}$$

Da aber bei diesem Übergang keine Keimbildungsschwierigkeiten entstehen, wird angenommen, daß die β Phase nicht überhitzt werden kann. Andererseits ist aus Fig. 23 ersichtlich, daß die α' Phasengrenze von den Spannungen bei der Umwandlung beeinflusst wird. Die richtige Tripelpunkttemperatur findet man daher durch Erwärmen, die α' sowie die α Phasengrenze durch Abkühlen der Proben.

4. Einfluß von Verunreinigungen

Der Einfluß von Verunreinigungen auf das inkohärente Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob wurde an den folgenden Proben mit unterschiedlicher Ausgangsreinheit und Vorbehandlung untersucht:

- a. UHV-entgaste Nb-Einkristalle, Folien und Drähte mit einer vom Hersteller angegebenen minimalen Reinheit von 99, 98% sowie Pulver mit 99,9%.
- b. Nicht UHV-entgaster Einkristall sowie Pulver mit den gleichen Reinheiten wie in a.

Die UHV-Behandlung hat den Sinn, die Kristalle von schweren interstitiellen Gasen, wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff frei zu machen. Zur Kohlenstoffreinigung wurden die Proben ca. 1 Stunde einer Sauerstoffatmosphäre von 10^{-5} Torr bei 1900°C ausgesetzt und danach zur Sauerstoff- und Stickstoffreinigung mehrere Stunden bei ca. 10^{-10} Torr und $2100 - 2200^{\circ}\text{C}$ ausgeglüht.

Sobald die Kristalle nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Luft in Berührung kommen, bildet sich auf der Oberfläche wieder eine aus mehreren Atomlagen bestehende Schicht vorwiegend von Sauerstoff /76/. Die UHV-entgasten Kristalle unterscheiden sich daher von den nicht UHV-entgasten Kristallen im wesentlichen durch eine geringere Konzentration

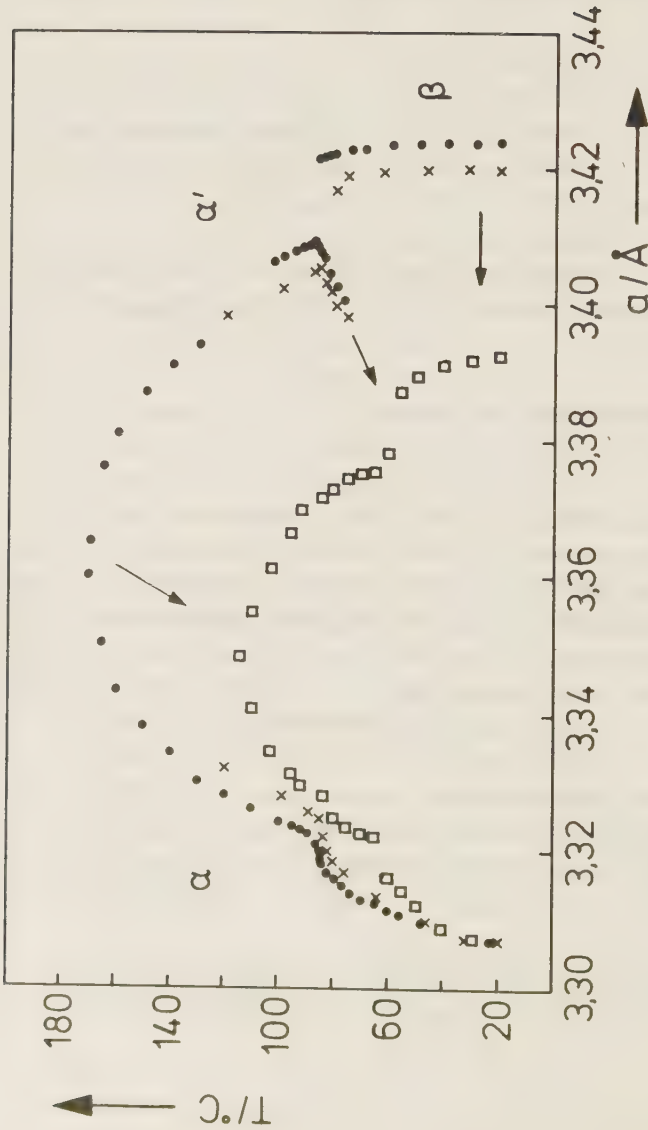


Fig. 24 Einfluss von Verunreinigungen auf das Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob. Die Pfeile geben die Richtung der Verschiebung der kritischen Temperatur, der Tripelpunkttemperatur und der β -Löslichkeitsgrenze mit wachsender Verunreinigungskonzentration an.
 • UHV-entgast Kristalle, x nicht entgast Kristalle, □ nicht entgast 10 μm Pulver

an schweren Gasen im Inneren. An der Oberfläche findet man in beiden Fällen eine vergleichbare Fremdatomkonzentration vor. In Fig. 24 sind die Gitterkonstanten der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff, gemessen an verschiedenen Proben mit und ohne UHV-Reinigung, zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß in der Reihenfolge von den UHV-entgasten Kristallen über den nicht entgasten Einkristall zum unbehandelten Pulver die folgenden Größen reduziert werden:

- a) die kritische Temperatur T_c von 171°C auf 115°C ,
- b) die kritische Gitterkonstantenänderung $\Delta a/a_0$, von $1.8 \cdot 10^{-2}$ auf $1.47 \cdot 10^{-2}$
- c) die Tripelpunkttemperatur T_t von 88°C auf 60°C ,
- d) die Gitterkonstante der pseudokubischen Einheitszelle in der β Phase von $3.424 \text{ \AA}$ auf ca. $3.39 \text{ \AA}$.

Die Gitterkonstante der α Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Selbst in UHV-entgasten Nb-Einkristallen kann ein Einfluß von Fremdatomen an der Oberfläche auf die Phasenumwandlung festgestellt werden: erwärmt man einen $\text{NbH}_{0.3}$ Kristall von Raumtemperatur über die Tripellinie, dann erscheint die α' Phase, noch bevor sich die β Phase aufgelöst hat. In Fig. 21 ist zu erkennen, daß bei 82°C bereits der (330)-Reflex der α' Phase auftaucht und bei 86°C deutlich an Intensität gewonnen hat, während die Intensität der β -Phasen-Reflexe immer geringer wird. Die Auswertung des α' Bragg-Reflexes ergibt den in Fig. 18 und 24 eingetragenen Ast der α' Phasengrenze unterhalb der Tripellinie. Die α' Phase koexistiert mit der α und β Phase über einen Temperaturbereich von ca. 10 Grad .

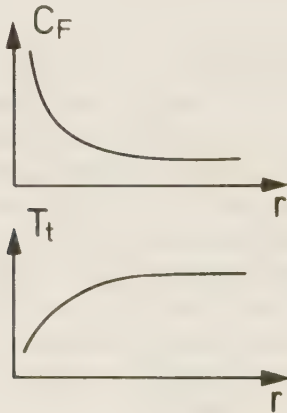
Man gewinnt den Eindruck, daß der Tripelpunkt nicht einer bestimmten Temperatur zugeordnet werden kann, sondern über einen ganzen Temperaturbereich ausgeschmiert ist. Dieses Phänomen kann folgendermaßen erklärt werden:

Der Tripelpunkt ist definiert durch die Gleichheit der chemischen Potentiale der α, α' und β Phase /29/:

$$\mu_{\alpha}(P, T) = \mu_{\alpha'}(P, T) = \mu_{\beta}(P, T).$$

Normalerweise wird diese Bedingung nur für ein Wertepaar (P_t, T_t) erfüllt⁺. Im hier diskutierten Fall wird die Gleichheit der chemischen Potentiale eine ortsabhängige Bedingung, die von der lokalen Konzentration an Fremdatomen C_F abhängt. Je größer die Konzentration C_F ist, umso niedriger liegt die Tripellinie. In UHV-entgasten Einkristallen sind die Verunreinigungen im wesentlichen nur an der Oberfläche lokalisiert und nehmen nach Innen hin ab.

Die Umwandlung $\alpha \rightarrow \alpha' - \beta$ wird daher zuerst an der Oberfläche einsetzen und dann mit weiterer Temperaturerhöhung den Rest des Kristalls erfassen (vgl. Skizze).



⁺ Ist das Volumen bzw. die Gesamtkonzentration konstant mit V_G , $\frac{c_{\alpha}}{c_{\alpha'}} \leq \frac{V}{V_F} \leq \frac{V_G}{V_F}$, dann ist automatisch $P = P_t$ erfüllt für $T = T_t$.

Man erkennt dies an der stark temperaturabhängigen Intensität der Bragg-Reflexe der α' und β Phase in dem "Koexistenzgebiet" der beiden Phasen (vgl. Fig. 21). Es handelt sich aber nicht um ein "Koexistenzgebiet" im üblichen Sinne, sondern um eine räumliche Anordnung von Kristallschichten, die jeweils unter verschiedenen Bedingungen als Funktion der lokalen Fremdatomkonzentration stehen. Der Röntgenstrahl "sieht" diese Schichten gleichzeitig, so daß die räumlich getrennt erfolgenden Umwandlungen als Koexistenzgebiet im T,a Diagramm erscheint.⁺

Die Gitterkonstante der α' Phase unterhalb des Tripelpunkts nimmt solange zu, bis die Phasenumwandlungsfront durch den ganzen Kristall gelaufen ist und mündet dann in die normale α' Phasengrenze ein. Im Prinzip kann man jedem Punkt auf dem unteren Ast ein $\alpha - \alpha'$ Koexistenzgebiet zuordnen, wie es in Fig. 25 angedeutet ist. Diese Phasengrenzen kommen aber intensitätsmäßig nicht zum Tragen,

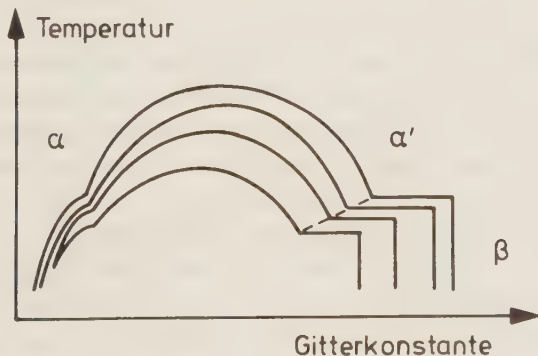


Fig. 25 Schematisierte Darstellung der Gitterkonstanten der Phasengrenzen, beeinflusst durch unterschiedliche Verunreinigkonzentrationen

+ Untersuchungen mit Cu-Strahlung sind von dem Effekt stärker betroffen als solche mit Mo-Strahlung, da die Eindringtiefe ca. 5fach kleiner ist und daher die Oberfläche stärker gewichtet in die Intensität eingeht als bei Mo-Strahlung.

da ihre Volumenanteile im Vergleich zum Gesamtkristall recht gering sind. Der Knick in der α' -Phasengrenze definiert also die Temperatur, bei der im Inneren des Kristalls die Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha$ abgeschlossen ist. Sie hängt von der mittleren Verunreinigungskonzentration im Inneren ab und ist daher in UHV-entgasen Kristallen höher (88°C) als in nicht UHV-behandelten Kristallen (85°C). Die Gitterkonstanten der Phasengrenzen des unbehandelten Pulvers folgen harmonisch aus den Einkristall-Messungen, wenn man eine noch größere mittlere Verunreinigungskonzentration annimmt. Das Pulver hatte eine Korngrösse von $10\text{ }\mu\text{m}$, so dass sich das ungünstige Verhältnis von Oberfläche zu Volumen hier besonders stark auswirkt. Das gleiche Pulver wurde unter UHV-Bedingungen bei 1800°C gereinigt. Bei dieser Behandlung ist es zu einem massiven Stück zusammengesintert. Die anschliessende Untersuchung des Phasendiagramms lieferte Phasengrenzen, wie sie von den übrigen UHV-entgasen Kristallen her bekannt sind.

Welche Fremdatome den dominierenden Einfluß auf die Phasenumwandlung, speziell auf die kritische Temperatur und die Tripelpunkttemperatur haben, wurde nicht explizit untersucht. Aus den oben dargestellten Experimenten kann man jedoch die folgenden Rückschlüsse ziehen:

- a) Alle UHV-gereinigten Kristalle liefern die selbe kritische Temperatur und Tripelpunkttemperatur. Sie liegen höher als in nicht gereinigten Kristallen. Da bei der UHV-Behandlung nur die Konzentration schwerer interstitieller Gase reduziert wird, aber nicht die der substitutionellen Fremdatome, kommen für den Effekt nur Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff in Frage.

- b) An UHV - gereinigten Kristallen wurde ebenfalls ein Einfluß von Verunreinigungen festgestellt, der auf einen Oberflächeneffekt zurückgeführt werden konnte.

Pfeiffer /32/ konnte feststellen, daß nach Glühen im UHV die mittlere Sauerstoffkonzentration in einer Schichttiefe von 1 - 4 μm ca. 350 ppm beträgt. Bei der Wasserstoffbeladung aus der Gasphase bei 600°C wird zwar die Oxydschicht direkt an der Oberfläche z.T. reduziert, dafür steigt die Konzentration in der gleichen Schichttiefe auf ca. 1000 ppm an. Es ist daher naheliegend, daß die beobachteten Einflüsse auf das Phasendiagramm im wesentlichen durch Sauerstoff verursacht wurden.

Von einer Beeinflussung des Phasendiagramms durch Fremdatome berichten auch Walter und Chandler /7/: an Pulverproben mit 99,5% und 99% Reinheit und einer Korngröße von 150 μm haben die Autoren ebenfalls eine Reduktion der kritischen Temperatur und der Tripelpunkttemperatur durch die Verunreinigung festgestellt. Ihre Ergebnisse sind in Tab. 3 den eigenen Messungen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist recht gut und wird weiter unten diskutiert.

Pick /69/ hat zur Bestimmung der Gitterkonstantenänderung in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration und zur Untersuchung der β Phase 10 μm Pulver der Firma Cerac verwendet. Das gleiche Pulver kam in den hier beschriebenen Experimenten zur Anwendung. Aus Untersuchungen des Phasendiagramms kommt Pick zu dem Ergebnis, daß hochreine in UHV entgaste und dann beladene Nb-Proben sich nicht von Proben der Firma Cerac unterscheiden, die eine geringere Reinheit aufweisen.

Die vorliegenden Meßdaten geben einen Hinweis auf die Ursache der Sauerstoffbeeinflussung des Phasendiagramms von Wasserstoff in Niob. Aus der kritischen Temperatur $T_c = 115^\circ\text{C}$ für das unbehandelte Pulver kann die Spur des Doppelkrafttensors mit Gleichung (64) bestimmt werden.

$$Sp\ P = \frac{2K_B T_c}{\gamma(\Delta a_c/a)}$$

Setzt man $\gamma = 0.425$ den Wert für die UHV-gereinigten Proben ein, und $\Delta a_c/a = 1.47 \times 10^{-2}$ für das Pulver (vgl. Tab. 3), dann erhält man $SpP = 10.7$ eV. Dieser Wert erscheint zu groß, denn sehr genaue Messungen von Pfeiffer /39/ an Nb-Einkristallen liefern $SpP = 9.99 \pm 0.01$ eV, und in unreinen Proben ist grundsätzlich eine Tendenz zu kleineren Doppelkrafttensoren festzustellen /14/. Akzeptiert man den Wert $SpP = 8.5$ eV, den Walter and Chandler sowie Pick übereinstimmend für unsaubere Pulverproben erhalten, dann findet man für diese einen Curie-Weiss-Faktor $\gamma = 0.54$.

Die kritische Konzentration des Pulver-Phasendiagramms in Fig. 25 berechnet sich mit

$$C_c = 9 \frac{\Delta a_c}{a} \frac{\Omega}{K_T SpP}$$

und $SpP = 8.5$ eV zu $C_c = 0.32$ H/Nb.

Dies stimmt mit den Angaben von Walter and Chandler überein, die in den Proben unterschiedlicher Reinheit die gleiche kritische Konzentration von ca. 0.3 H/Nb (vgl. Tab. 3) feststellen.

Aus dieser groben Abschätzung kann man schließen, daß mit wachsender Sauerstoffkonzentration

- a. der Curie-Weiss-Faktor γ größer,
 - b. der Doppelkrafttensor kleiner,
 - c. die kritische Temperatur geringer
- wird, während die kritische Konzentration im wesentlichen unverändert bleibt.

Die Vergrößerung des Curie-Weiss-Faktors bedeutet eine mit der Sauerstoffkonzentration abnehmende elektronische und kurzreichweitige elastische Abstoßung zwischen den Protonen. Andererseits wird der Doppelkrafttensor kleiner, und da dieser quadratisch in die Wechselwirkungsenergie eingeht, folgt insgesamt eine Abnahme der kritischen Temperatur. Berücksichtigt man einen von der Fremdatomkonzentration C_F abhängigen Doppelkrafttensor P (C_F) und Curie Weiss-Faktor γ (C_F), dann sind vermutlich die T, a Diagramme aus Fig. 25, so wie in Fig. 26 dargestellt, in T, C Diagramme umzuzeichnen, wobei C_F Parameter der Kurvenschar ist.

Mit der kritischen Temperatur T_c wird auch die Tripelpunkttemperatur T_t gesenkt, d.h., der Sauerstoff hat ebenfalls Einfluss auf die Wechselwirkung,

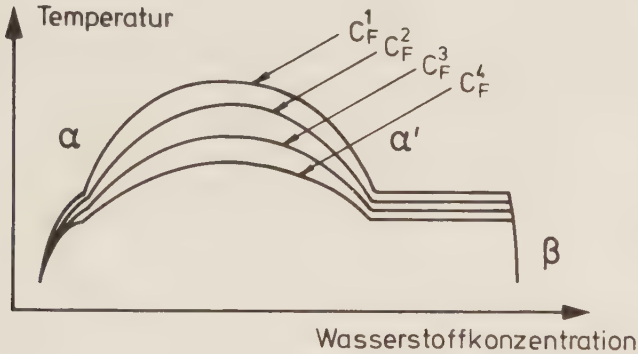


Fig. 26 Schematisierte Darstellung der Phasengrenzen für verschiedene Fremdatomkonzentrationen c_F , mit $c_F^1 < \dots < c_F^4$

die zur Ordnung der Wasserstoffatome führt. Das gleiche wird man auch für die anderen Hydridphasen ζ und ϵ erwarten. Messmethoden, die die Phasenumwandlung an der Oberfläche untersuchen, sind davon besonders stark betroffen. Man kann den Einfluss aber abschätzen, wenn die relativ leicht zugängliche Tripelpunkttemperatur bestimmt wird.

Tabelle 3

Einfluss von Verunreinigungen auf das Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob

Angaben nach Walter and Chandler /7/

Einkristalle, Drähte, Folien 99,98% Reinh. UHV entg.
Einkristall 99,98% Reinh. nicht UHV entg.
Pulver 10 μm 99,9% Reinh. nicht UHV entg.
Pulver 150 μm 99,5% Reinh.

$T_c/^\circ\text{C}$	171	115	171	135
$T_t/^\circ\text{C}$	88	85	74	65
$C_c \text{ (H/Nb)}$	0.31		0.3	0.3
$C_{Tt}^{\alpha'} \text{ (H/Nb)}$	0.52		0.585	0.515
$\Delta a_{cx} / a_0 \times 10^2$	1.8	1.47		
$\Delta T_t^{\alpha'} / a_0 \times 10^2$	3.06	2.3		
$a_{pc} / \text{\AA} \text{ (20}^\circ\text{C)}$	3.424	3.42	3.39	

T_c = kritische Temperatur
 T_t = Tripelpunkttemperatur
 C_c = kritische Konzentration
 $C_{Tt}^{\alpha'}$ = Konzentration der α' Phase an der Tripellinie

$\Delta a_c / a_0$ = relative Gitterkonstanten-
änderung bei kritischer
H - Konzentration

$\Delta T_t^{\alpha'} / a_0$ = relative Gitterkonstanten-
änderung der α' Phasengrenze
an der Tripellinie

a_{pc} = pseudokubische Gitterkonstante
von Nb in der β Phase

5. Das vollständige inkohärente Phasendiagramm

Die Gitterkonstantenmessungen der inkohärenten Phasengrenze von Wasserstoff und Deuterium in Niob sind in Fig. 27 zusammengefaßt und werden im folgenden abschließend diskutiert.

Die Gitterkonstanten der α - α' Phasengrenze wurde durch Abkühlung von in situ mit Wasserstoff beladenen Niob-Drähten gewonnen, die Gitterkonstanten der α - β Phasengrenze durch Aufheizen von Einkristallen und Folien. Zur Kennzeichnung der β Phasengrenze wurde eine pseudokubische Gitterkonstante der verzerrten kubischen Einheitszelle eingetragen (vgl. IV.3.2).

Mit den Gitterkonstantenmessungen konnte kein bemerkenswerter Isotopieeffekt bezüglich des kritischen Punktes und der α - α' - Phasengrenze von Wasserstoff bzw. Deuterium festgestellt werden. Dagegen findet man einen deutlichen Isotopieeffekt von 11 Grad bezüglich der Tripelpunkttemperatur: die α - $\beta \rightarrow \alpha$ - α' Phasenumwandlung von Deuterium erfolgt bei $(99 \pm 1)^\circ\text{C}$, von Wasserstoff bei $(88 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Die β Phasengrenze zeigt für Wasserstoff und Deuterium kleine Unterschiede, die in Tabelle 2 aufgeführt sind. Die Phasengrenzen (Fig. 28) erhält man durch thermische Korrektur der Gitterkonstanten und Umrechnung mit $/36/$: $C = 17.24 \Delta a/a$. Im α - α' Bereich wurden die Gitterkonstanten mit dem thermischen Expansionskoeffizienten $\alpha_T = 1.08 \times 10^{-5} \text{Grad}^{-1}$ und unterhalb der Tripellinie mit $\alpha_T = 8.10^{-6} \text{Grad}^{-1}$ korrigiert.

Die β Phasengrenze kann nicht angegeben werden, da die Konzentrationsabhängigkeit der orthorhombischen Gitterparameter nicht bekannt ist. Aus diesem Grund wurden in Fig. 28 DTA-Messungen von Schober und Welter and Schober (vgl. Schober and Wenzl /25/) eingetragen, die die β Phasengrenze, sowie das α' - β Koexistenzgebiet kennzeichnen.

In Fig. 29 ist das Phasendiagramm aus Fig. 28 verglichen mit dem klassischen Phasendiagramm von Walter and Chandler /7/. Im wesentlichen stimmen die Phasengrenzen überein, auf einige Punkte soll jedoch hingewiesen werden:

- a) Die Tripelpunkttemperatur, die Walter and Chandler mit 74°C angeben, liegt zu tief. Dies kann durch den Einfluß von Verunreinigungen erklärt werden.
- b) Die kritische Temperatur von 171°C stimmt mehr zufällig mit den eigenen Messungen überein, denn aus einer niedrigeren Tripelpunkttemperatur folgt auch eine niedrigere kritische Temperatur. Im α - α' Phasenbereich haben Walter and Chandler die Methode der verschwindenden Phasen zur Bestimmung der Phasengrenzen angewandt, die große Unsicherheiten mit sich bringt, wenn Hystereseeffekte auftreten. Möglicherweise haben sich in diesem Bereich und am kritischen Punkt mehrere Fehler kompensiert und so eine befriedigende Übereinstimmung geliefert.
- c) Unterhalb der Tripellinie hat die α Phasengrenze eine ausgeprägte Anomalie.
- d) Die β Phasengrenze ist nahezu temperaturunabhängig, wie übereinstimmend metallographische Untersuchungen /25/ und die Gitterkonstantenmessungen (vgl. 3.2) zeigen.
- e) Die "eutektische" Konzentration $c_{\alpha}(T_t)$ wurde bestimmt aus dem Schnittpunkt der α' Phasengrenze (Abkühlkurve) mit der Tripellinie (Aufheizkurve). Daraus ergibt sich $c_{\alpha}(T_t) = 0.52 \text{ H/Nb}$ im Gegensatz zu dem Wert 0.585 H/Nb , den Walter and Chandler angeben.

Die charakteristischen Werte des Phasendiagramms sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 4

Charakteristische Parameter des Phasendiagramms
von Wasserstoff und Deuterium in Niob

	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_t/^{\circ}\text{C}$	$C_c/\frac{\text{H,D}}{\text{Nb}}$	$C_{T_t}/\frac{\text{H,D}}{\text{Nb}}$	$C_{20}/\frac{\text{H,D}}{\text{Nb}}$	$a_{pc,20}/\text{\AA}$
NbH	171 ± 1	88 ± 1	0.31 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.031 ± 0.003	3.424
NbD	$171 \begin{smallmatrix} + 1 \\ - 4 \end{smallmatrix}$	99 ± 1	0.31 ± 0.01	$0.52 \begin{smallmatrix} + 0.01 \\ - 0.02 \end{smallmatrix}$	0.031 ± 0.003	3.420

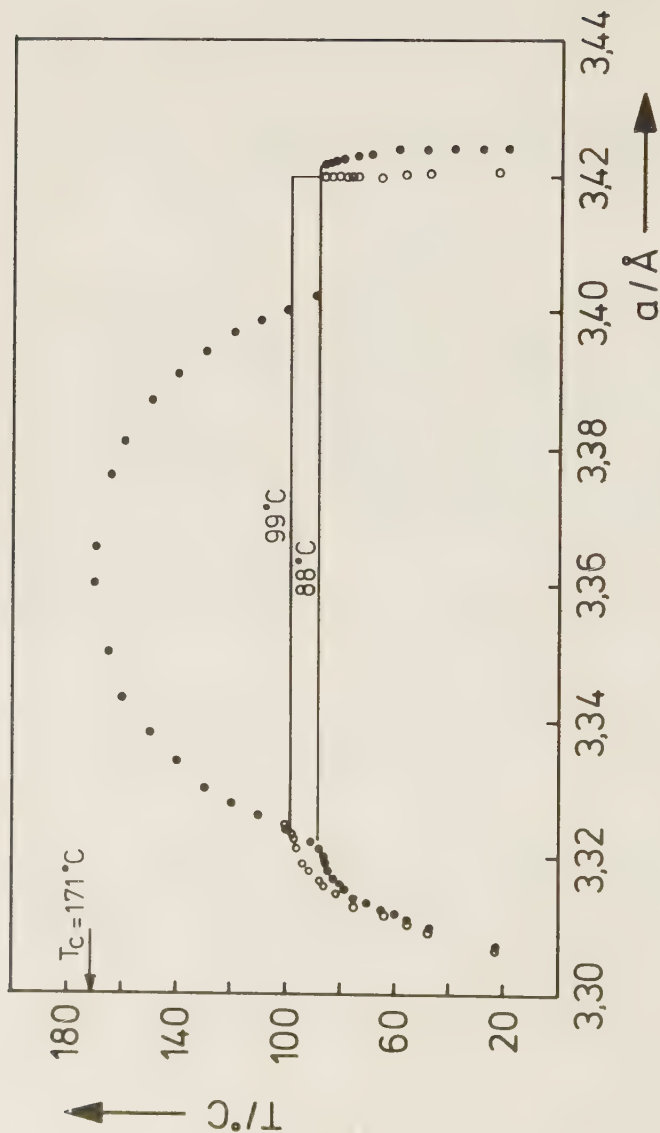


Fig. 27 Gitterkonstanten der inkohärenten Phasengrenzen von Wasserstoff (●) und Deuterium (○) in Niob

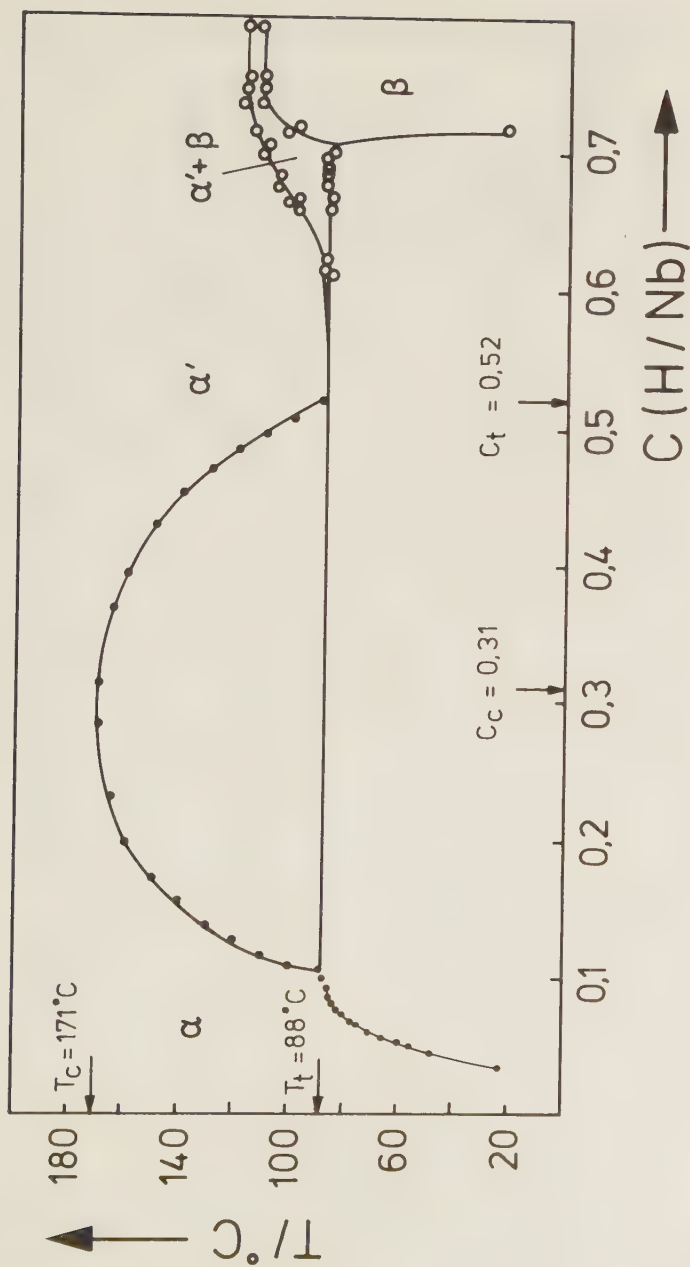


Fig. 28 Inkohärentes Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob. • Gitterkonstantenmessung, o DTA (Schober /25/)

V. KOHÄRENTE PHASENTRENNUNG α - α' VON WASSERSTOFF IN NIOB

1. Inhomogene Dichteverteilung

Unterhalb des kritischen Punktes von Wasserstoff in Niob sollten nach der Theorie der Phasenübergänge in kohärenten Metall-Wasserstoff-Legierungen makroskopische kohärente Dichtefluktuationsinstabilitäten entstehen /4,5/. Kohärent heißt, daß die Fluktuationsamplituden nicht zu einer irreversiblen Zerstörung der Metallmatrix führen. Dies wird nur für kleine Fluktuationsamplituden, bzw. für wenige Grade unter der kritischen Temperatur realisierbar sein, bei tieferen Temperaturen werden die wachsenden Kohärenzspannungen schließlich durch Bildung von Versetzungen abgebaut /77/. Zur Untersuchung der kohärenten Phasentrennung wird man zunächst versuchen müssen, wiederum einen möglichst kohärenten Ausgangszustand des Kristalls herzustellen. Dies erfolgt durch eine homogene Beladung des Kristalls mit Wasserstoff oberhalb der kritischen Temperatur. Trotzdem ist selbst bei vorsichtiger Beladung der Zustand des Kristalls im homogenen Einphasenbereich nicht ideal kohärent; durch Gitterbaufehler wird die Kohärenz immer lokal gestört. Man muß aber unterscheiden zwischen Gitterstörungen, die in der homogenen Phase bereits vorhanden sind, und solchen, die durch Abbau von Kohärenzspannungen neu gebildet werden. Die ersteren können von den makroskopischen Dichtefluktuationsinstabilitäten quasi adiabatisch mitgenommen werden, so daß es trotz einer nicht vermeidbaren Versetzungsdichte im realen Kristall möglich sein sollte, kohärente Dichtefluktuationsinstabilitäten zu beobachten. Die letzteren führen zu einer inkohärenten, irreversiblen Zustandsänderung des Kristalls. Durch die Feststellung, daß inkohärente Phasentrennung notwendigerweise zu einer irreversiblen Phasentrennung auch oberhalb von der kritischen Temperatur führt (vgl. VI), ist es möglich aus Gitterparametermessungen auf die Art der Phasentrennung zurückzuschließen: eine Verteilung von verschiedenen Gitterparametern im Kristall bei $T < T_C$, die nach Aufheizen auf $T > T_C$ reversibel zu einer Gitterkonstanten zusammenlaufen, entsprechend einer homogenen Volumenexpansion, weisen auf einen kohärenten Zustand des Kristalls hin. Findet man andererseits zu einer kritischen Gesamtkonzentration zwei diskrete Gitterkonstanten bei $T < T_C$, die nach Erwärmen des Kristalls auf $T > T_C$ irreversibel getrennt bleiben, dann ist dies ein Zeichen für eine vorher erfolgte inkohärente Phasentrennung.

Die Methode, nach der die kohärente Phasentrennung untersucht wurde, ist in den folgenden Punkten zusammengefaßt:

1. Ein möglichst kohärenter Ausgangszustand des Kristalls wird durch eine homogene Beladung aus der Gasphase oberhalb des kritischen Punktes erreicht (vgl. Abschnitt II.7)
2. Die Probe wird in der Nähe des kritischen Punktes langsam abgekühlt (1 Grad in 30 - 60 min). Sobald eine Inhomogenität auftritt - sei es in einer athermischen Gitterkonstantenänderung einer Verbreiterung des Bragg-Reflexes oder einer Intensitätsänderung -, wird die isotherme Entwicklung dieser Inhomogenität untersucht.
3. Der Kristall wird noch wenige Grade weiter abgekühlt, um zu untersuchen, ob die Inhomogenität mit abnehmender Temperatur zunimmt.
4. Anschließend wird die Reversibilität überprüft, d.h. man erwärmt den Kristall wieder auf die Temperatur, bei der noch keine Anzeichen von Dichteinhomogenität auftraten.
5. Die Punkte 2. - 4. werden zyklisch wiederholt, wobei die Probe immer weiter abgekühlt wird.
6. Der Kristall wird so weit abgekühlt, bis eine inkohärente Zustandsänderung erfolgt, die durch eine unstetige Konzentrationsänderung und/oder durch symmetrische Bragg-Reflexe gekennzeichnet ist. Anschließend wird der Kristall noch einmal aufgeheizt, um die Reversibilität bzw. Irreversibilität zu überprüfen.

Im folgenden werden zwei typische Messungen an verschiedenen Probengeometrien beschrieben, die in der angegebenen Weise durchgeführt wurden.

1.1 Untersuchung an einer dünnen Niob-Einkristallscheibe

Die Niob-Einkristallscheibe hatte eine Dicke von 0,5 mm und einen Durchmesser von 13.5 mm. Die Orientierung war [110] (zur Vorbehandlung vgl. II.6)

Die Untersuchungen wurden am (440) Reflex mit Mo K_{α} -Strahlung durchgeführt. Die vom Röntgenstrahl ausgeleuchtete Fläche hatte die Maße $10 \times 3 \text{ mm}^2$ und entsprach damit ca. 21% der Oberfläche des Kristalls. Die Probe wurde mit sehr weichen Federn gegen die Auflagefläche ange-drückt und konnte unter der Wirkung eines Wasserstoff-Dichte-gradienten annähernd frei relaxieren. Die in situ Beladung aus der Gas-phase ergab eine Gesamtkonzentration von $C = 0.32 \text{ H/Nb}$.

Der Meßverlauf ist in Fig. 30 dargestellt. In der linken Spalte sind die Gitterkonstantenmessungen und in der rechten Spalte einige Beispiele von Bragg-Reflexen wiedergegeben. Die Schwerpunkte der Bragg-Reflexe angedeutet durch einen Punkt, sind auf derselben Höhenlinie wie die Gitterkonstanten eingetragen. Der Maßstab für die Intensität ist willkürlich, aber für alle angegebenen Bragg-Reflexe konstant. Sofern die isotherme Veränderung der Bragg-Reflexe beobachtet wurde, sind in die T,a Diagramme die jeweils zeitlich letzten Messungen eingetragen.

Die inkohärente Phasengrenze ist zum Vergleich als durchgezogene Linie mit eingezeichnet.

Der Meßablauf im einzelnen

1. Meßzyklus :

Abkühlung von 600°C auf 160°C (Fig. 30a).

Bei 182°C wird eine Referenzmessung für die späteren Vergleiche gemacht und dann weiter in 250 min auf 169°C abgekühlt. Bei 167, 165, 162, 160°C wird die isotherme Verschiebung der Bragg-Reflexe beobachtet. Dabei kann eine leichte Zunahme der Gitterkonstanten, verbunden mit einer Intensitätszunahme und Verbreiterung der Reflexe festgestellt werden.

Die Probe wird anschließend wieder auf 182°C erwärmt und isotherm getempert. Der Gitterparameter geht nach 17 Stunden bis auf 0,025% auf den ursprünglichen Wert zurück.

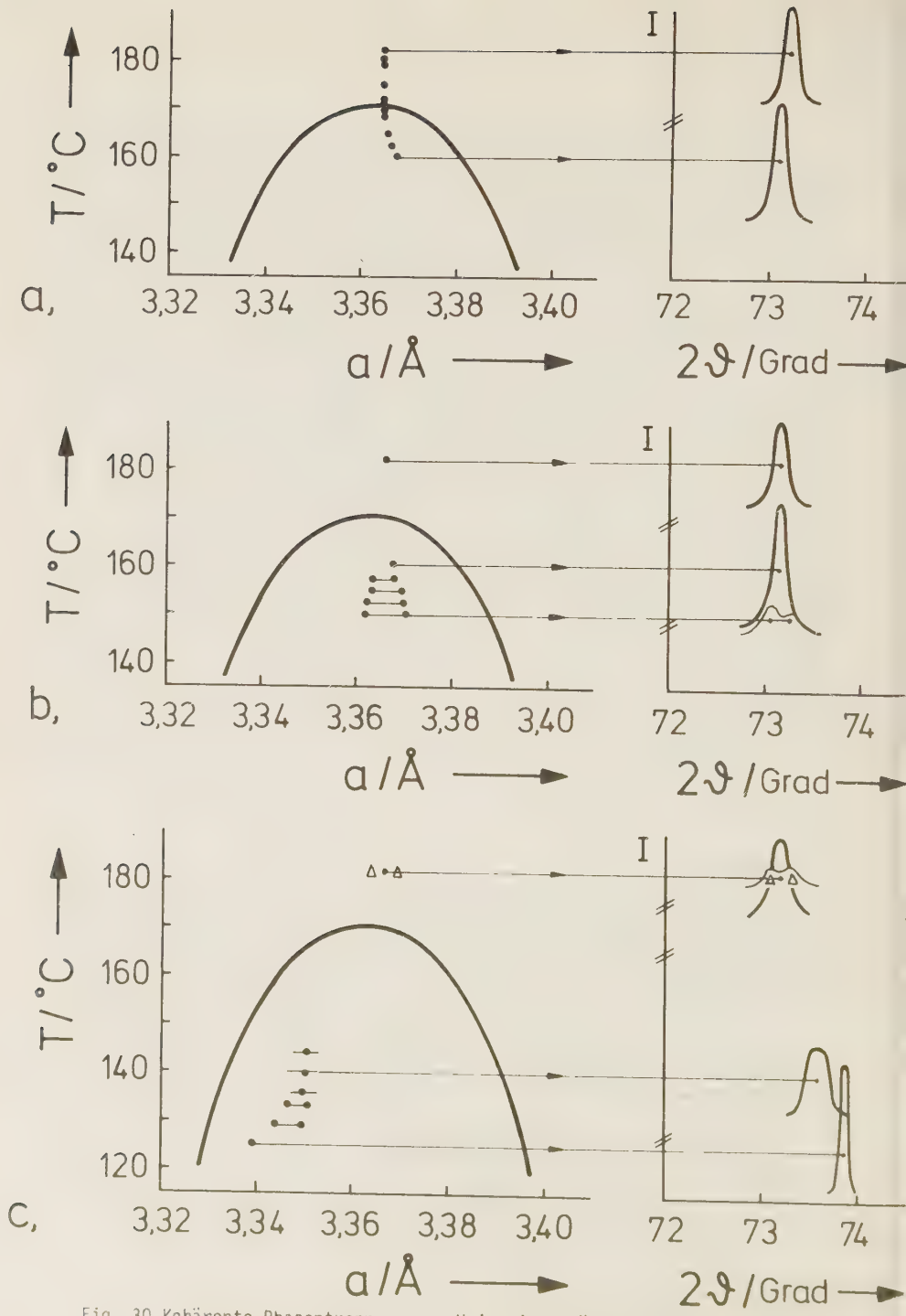


Fig. 30 Kohärente Phasentrennung von H in einer dünnen Nb-Einkristallscheibe

2. Meßzyklus:

Abkühlung von 182°C auf 150°C (Fig. 3ob).

Nach mehr als 7 Stunden Wartezeit bei 160°C kommt man wieder auf den gleichen Zustand wie im 1. Meßzyklus zurück. Ab 157°C wird der Reflex asymmetrisch und breiter, nach 27 Stunden ist er aufgespalten, was mit einer starken Intensitätsreduzierung verbunden ist. Die Aufspaltung entspricht weniger der Überlagerung zweier ansonsten symmetrischer Bragg-Reflexe sondern mehr einer Inhomogenität mit seitlichen Maxima. Daher ist hier wie in den folgenden Fällen die Inhomogenität durch 2 Punkte in T,a Diagramm gekennzeichnet, die der Lage der seitlichen Maxima entsprechen; sie sind verbunden durch einen Querbalken, der die Verteilung der Inhomogenität charakterisiert. Die Aufspaltung nimmt bei 155°C etwas zu und schwankt dann bis 150°C bezüglich der Lage in 2θ . Ihr entspricht eine um die Gesamtkonzentration symmetrische Dichtefluktuations. Der Kristall wird anschließend wieder auf 182°C erwärmt. Die Aufspaltung geht nach 11 Stunden zurück, der Bragg-Reflex wandert zur ursprünglichen Winkellage, die Intensität entspricht der früheren.

3. Meßzyklus:

Abkühlung von 182°C auf 144°C .

Dieser Meßzyklus ist graphisch nicht dargestellt.

Die Bragg-Reflexe sind ab 151°C wieder stark reduziert, ab 148°C wird wieder eine Aufspaltung beobachtet. Ihre Größe fluktuiert sowohl mit der Zeit wie mit der Temperatur bis 144°C .

Alle Gitterkonstanten liegen innerhalb der inkohärenten Phasengrenze, aber im Gegensatz zum ersten Meßzyklus entsprechen sie Konzentrationen, die kleiner sind als die kritische Konzentration.

Der Kristall wird anschließend zur Untersuchung der Reversibilität wieder auf 182°C aufgeheizt. Die Aufspaltung der Bragg-Reflexe geht nach ca. 4 Stunden zurück, der Reflex wandert nach ca. 10 Stunden wieder in die ursprüngliche Lage. Die maximale Intensität entspricht der ursprünglichen, die Halbwertsbreite hat um ca. 30% zugenommen. Die isotherme Relaxation des Bragg-Reflexes nach Rückgang der Aufspaltung ist in Fig. 3l dargestellt. An die Meßpunkte wurde eine Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstanten von 150 Minuten angepaßt.

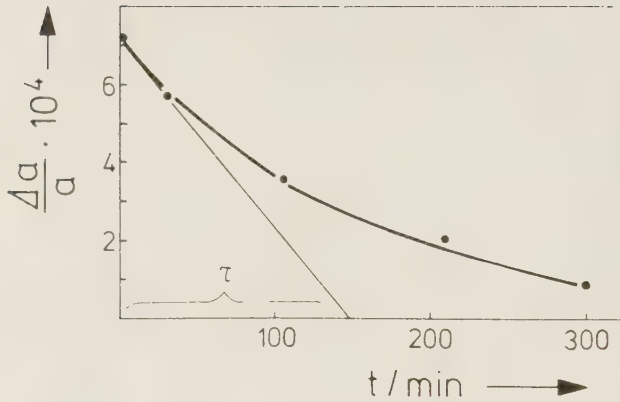


Fig. 31 Isotherme Relaxation der Gitterkonstanten bei 182°C (= 11 Grad über T_C) nach vorausgegangener Abkühlung auf 144°C. $\tau = 150$ min

4. Meßzyklus

Abkühlung von 182°C auf 125°C (Fig. 30c)

Die isotherme Fluktuation des Bragg-Reflexes in Abhängigkeit von der Zeit bei 144°C ist in Fig. 32a wiedergegeben. Bis 120 min. nimmt der Bragg-Reflex ständig an Intensität zu, ist aber nach 750 min. stark reduziert und verbreitet. Die Verbreiterung wird mit weiterer Abkühlung größer, bis schließlich wieder eine Aufspaltung bei 133°C stattfindet. Bei 125°C wird anfangs eine sehr starke Asymmetrie zu kleineren Winkeln resp. größeren Gitterkonstanten hin beobachtet. Diese nimmt mit der Zeit ab unter gleichzeitiger Verschiebung des Reflexes in Richtung auf die äußere inkohärente α -Phasengrenze. Nach 6,5 Stunden liegt wieder ein symmetrischer Reflex vor.

Nach Erwärmen des Kristalls auf 182°C und 25stündiger isothermer Temperung geht der Reflex nicht mehr in die ursprüngliche Winkellage zurück.

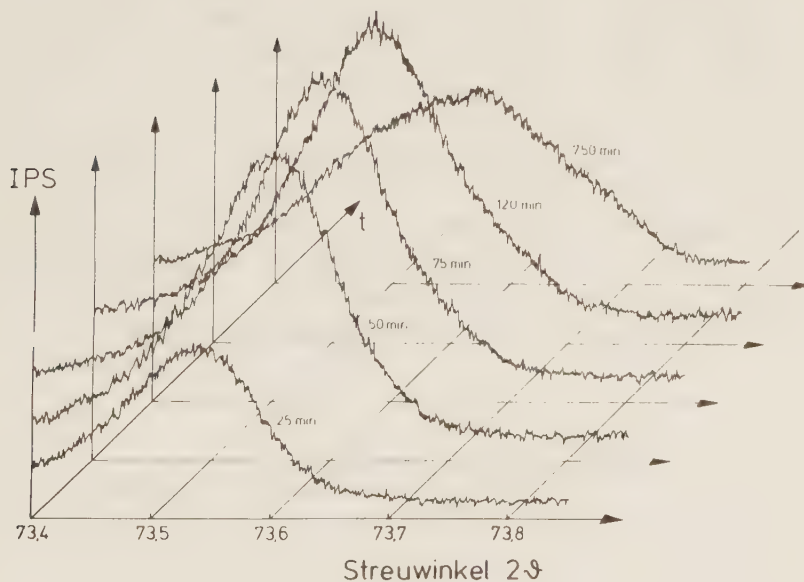


Fig.32a Isotherme Fluktuation des (440) Bragg-Reflexes an einer Nb-Einkristallscheibe bei 144°C

Man findet zwei Reflexe, die symmetrisch zur ursprünglichen Lage aufgespalten sind (Δ , Fig. 30c). Der linke Reflex kommt der irreversiblen α -Phase, der rechte Reflex der α' -Phase zu. In Fig.32b ist die isotherme Relaxation der beiden Reflexe wiedergegeben. Die symmetrische Reflexform bei 125°C und die Irreversibilität der Dichteverteilung oberhalb des kritischen Punktes sind zusammen ein Zeichen dafür, daß der Kristall bei 125°C inkohärent geworden ist (vgl. dazu VI. Hysterese).

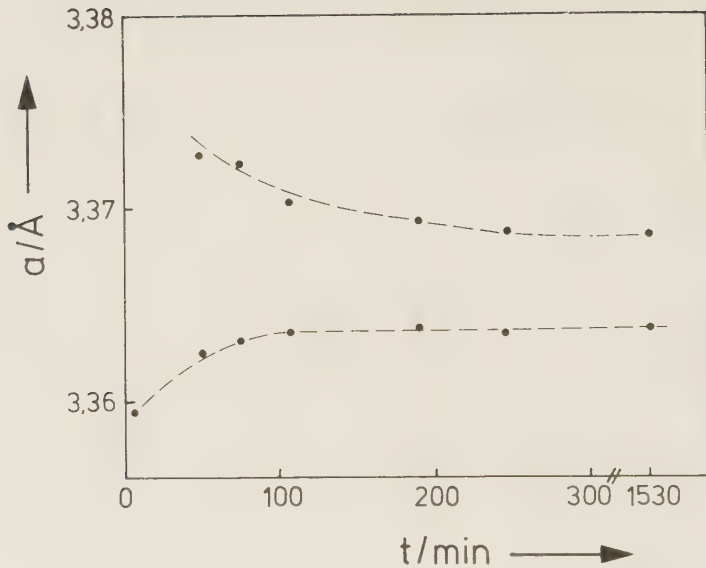


Fig.32b Isotherme Relaxation der Bragg-Reflexe bei 182°C nach vorausgegangener inkohärenter Phasentrennung

Einige Bemerkungen zu dieser Messung:

An der Oberfläche des Kristalls, an der die Röntgenstreuung erfolgte, nahm die Gitterkonstante im 1. Messzyklus kontinuierlich mit der Abkühlung unter die Phasengrenze zu. Im 2. Messzyklus wurde bei Temperaturen $T < T_c$ eine gleichmässige Verteilung der Konzentration um die Gesamtkonzentration festgestellt, und im 3. und 4. Messzyklus eine Abnahme. Da die Gesamtkonzentration konstant ist, folgt daraus, dass in dem Kristall für $T < T_c$ eine Wasserstoffdichtefluktuationsinstabilität wurde, deren Richtung sich normal zur Oberfläche des Kristalls einstellte, und dass sich diese Richtung vom 1. zum 4. Messzyklus um 180° gedreht hat. Denn anfangs wurde an der Streuoberfläche eine grössere

und zum Schluß eine kleinere Konzentration als die Gesamtkonzentration festgestellt. Die Richtungsänderung der Wasserstoffdichtefluktuations ist außerdem ein Hinweis dafür, daß in den ersten drei Meßzyklen die Ausscheidungsanordnung nicht durch Versetzungsbildung stabilisiert wurde.

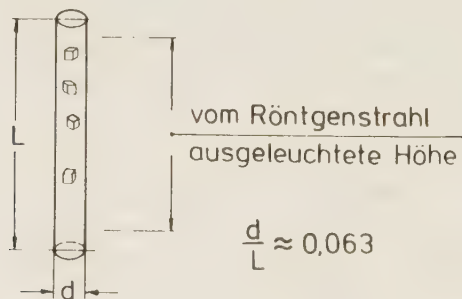
Unter der Wirkung des Wasserstoffdichtegradienten normal zur Oberfläche ist der Kristall kugelschalformig gekrümmt worden. Nach Öffnen der Messkammer konnte festgestellt werden, daß im letzten Meßzyklus die Streuung an der Kontraktionsseite des Kristalls erfolgte (vgl. Skizze von der Probenkrümmung und Streugeometrie). Dem entspricht die Tatsache, daß in Fig. 30c alle Gitterkonstanten auf der wasserstoffarmen Seite des Phasendiagramms liegen. Die Krümmung der Probe war jedoch nicht einheitlich; an einem Rand der Oberfläche hat sich etwas α' bzw. β Phase ausgeschieden.⁺ Bei tieferen Temperaturen wurde dieses Gebiet durch die Probenhalterung abgeschattet, ist aber durch die geringere Kristallkrümmung bei hohen Temperaturen in den ausgeleuchteten Bereich der Röntgenstrahlen gekommen und bewirkte so die Aufspaltung der Bragg-Reflexe im vierten Meßzyklus (Δ in Fig. 30c).



+ Die Kristallscheibe mit einer Dicke von 0,5 mm liegt zwischen den beiden Grenzfällen der Einfachkrümmung (0,3 mm) und der Doppelkrümmung (0,6 mm) (vgl. VI).

1.2 Untersuchung an einem Niob-Draht

Die kohärente Phasentrennung wird nun am Beispiel eines polykristallinen Niob-Drahtes diskutiert /78/. Der Draht hatte eine Länge von ca. 12 mm und einen Durchmesser von 0,76 mm. Mit einem 10 mm hohen Röntgenstrahl konnte daher fast die gesamte Länge des Drahtes ausgeleuchtet werden. Durch die Temperung bei 2100°C hatte der Draht eine leichte Rekristallisationstextur in $[001]$ - Richtung. Die einzelnen Kristallite spielen bei dem folgenden Experiment die Rolle von Sonden, die durch Drehen des Drahtes nacheinander in Reflexstellung kommen und über den Bragg-Reflex die lokale Wasserstoffkonzentration angeben (s. Zeichnung). Die Messung wurde mit Mo K_α -Strahlung an je zwei verschiedenen (600) und (433) Reflexen durchgeführt. Der



maximale Drehwinkel des Drahtes betrug 40° und war damit geringer als der Winkel zwischen den Netzebenennormalen der gemessenen (hkl) Reflexe. Damit ist sichergestellt, daß die verschiedenen Reflexe räumlich getrennten Kristalliten zuzuordnen sind.

Der Draht wurde mit einer Deuteriumkonzentration von $C = 0,34 \text{ D/Nb}$ homogen aus der Gasphase beladen. Der Meßablauf, der unten im einzelnen diskutiert wird, ist in Fig. 33 dargestellt. Die Kreise entsprechen dem Abkühlen, die Kreuze dem Aufheizen der Probe. Die dünne durchgezogene Linie deutet die inkohärente Phasengrenze an.

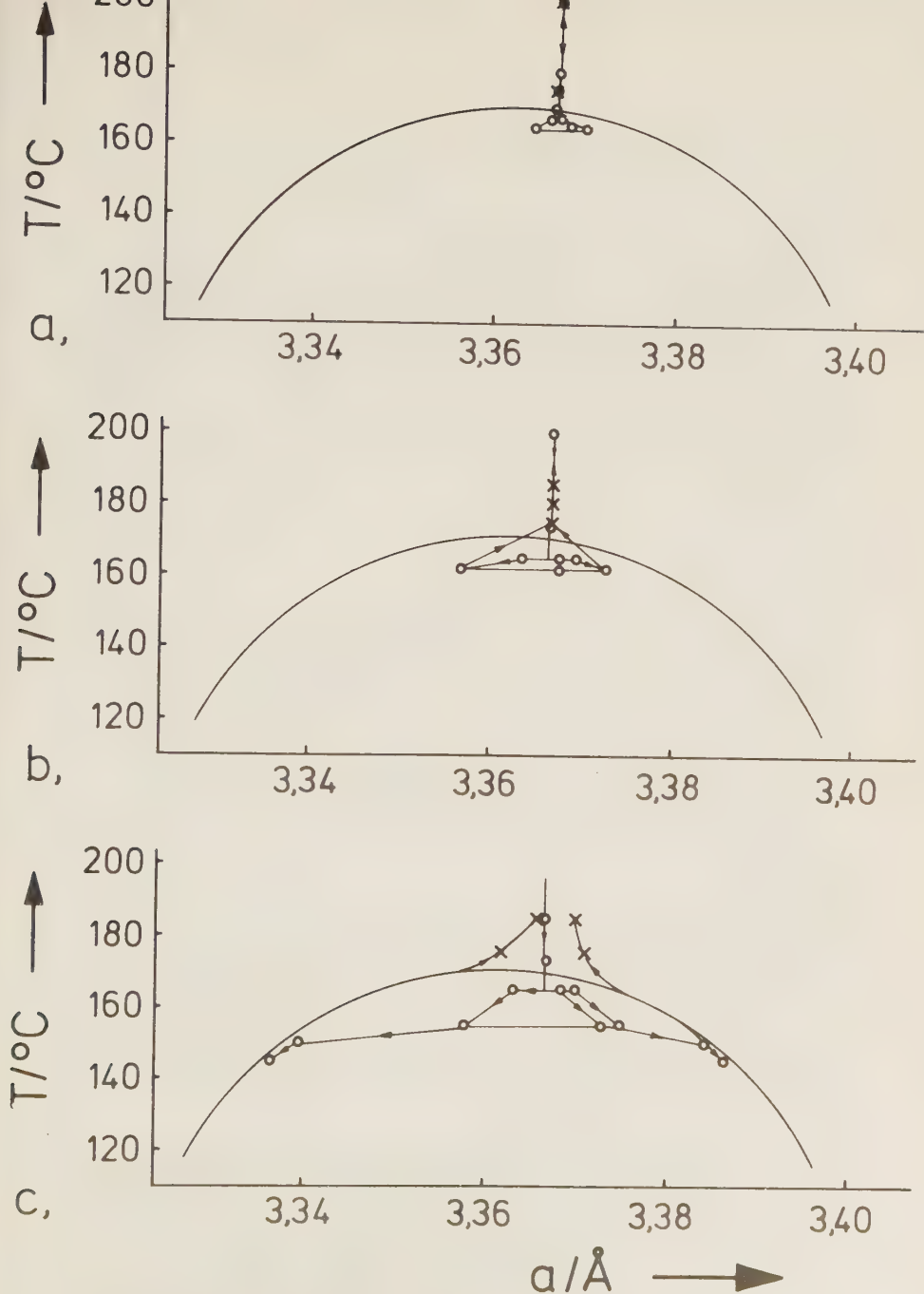


Fig. 33 Kohärente Phasentrennung in einem Nb-Draht
 o Abkühlung, x Aufheizung
 Die Symbole sind verschiedenen Kristalliten längs des
 Drahtes zuzuordnen

Die einzelnen Schritte der Messung:

1. Meßzyklus:

Abkühlung von 600°C auf 165°C (Fig. 33a)

Die räumliche Dichteverteilung bleibt homogen bis zur Phasengrenze und wird dann mit abnehmender Temperatur kontinuierlich inhomogen. Zu jeder Temperatur unterhalb der Phasengrenze sind mehrere Gitterkonstanten angegeben. Sie gehen auf verschiedene Reflexe und damit auf verschiedene Kristallite im Draht zurück.

Nach Erwärmen des Drahtes über die Phasengrenze wird die Dichteverteilung wieder homogen.

2. Meßzyklus:

Abkühlung von 200°C auf 161°C (Fig. 33b)

Zwischen 165°C und 161°C wird die Dichteverteilung deutlich inhomogener. Gleichzeitig werden in den einzelnen Kristalliten zeitliche Dichtefluktuations beobachtet. Bemerkenswert ist, daß sich der Konzentrationsbereich der Fluktuations über ein größeres Gebiet innerhalb der Mischungslücke erstreckt. Auch in diesem Fall wird die Dichteverteilung beim Wiedererwärmen über T_c reversibel homogen.

3. Meßzyklus:

Abkühlung von 185°C auf 145°C (Fig. 33c)

Nach anfänglichen Dichtefluktuations zwischen 165°C und 150°C ist bei 150°C eine unstetige Änderung der Gitterkonstanten zu verzeichnen. Die Konzentrationen, die danach vorgefunden werden, entsprechen der inkohärenten Phasengrenze. Beim Erwärmen des Kristalls über die kritische Temperatur findet man eine zeitunabhängige irreversible Dichteinhomogenität.

Die Abkühlung von 185°C auf 145°C ist in ihrer zeitlichen Folge noch einmal in Fig. 34 dargestellt. Die verschiedenen Symbole kennzeichnen unterschiedliche Reflexe, deren zeitliches Verhalten beim Abkühlen verfolgt worden ist. Bei den Temperaturen 185°C und 173°C bleiben die Gitterparameter zeitlich konstant. Die kleine Differenz zwischen den verschiedenen Gitterkonstanten ist bedingt durch die gekrümmte Oberfläche des Drahtes.

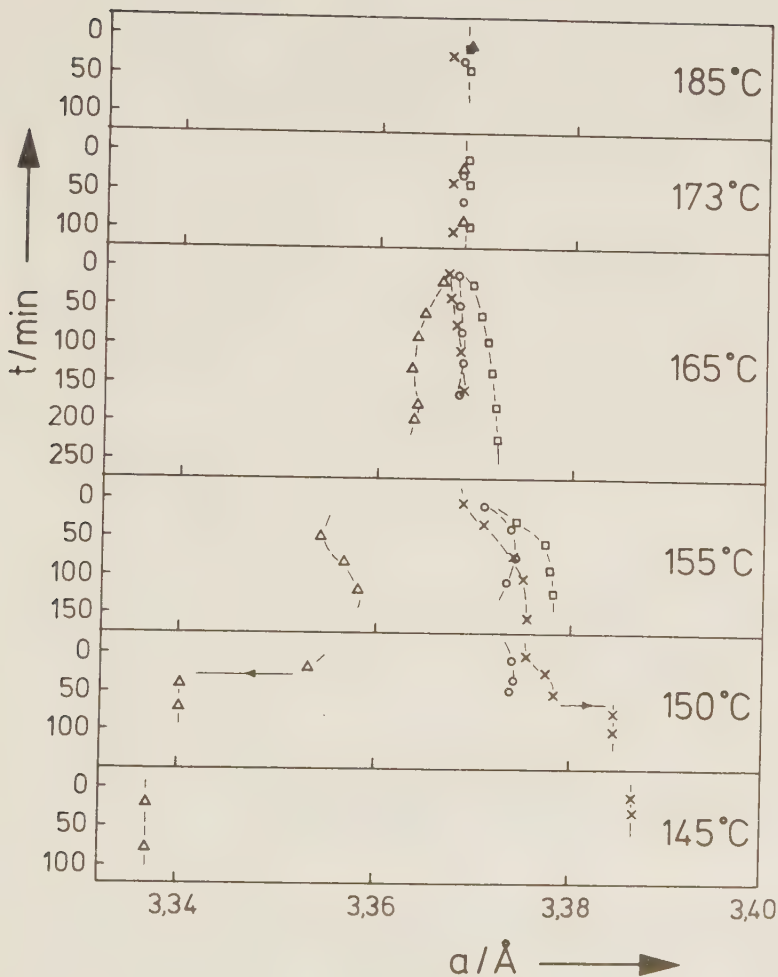


Fig. 34 Isotherme Fluktuationen von Gitterkonstanten längs der Drahtachse. Es wurden vier Gitterkonstanten gemessen, die den folgenden Reflexen zuzuordnen sind:

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. Reflex: (600) x | 2. Reflex (600) o |
| 3. Reflex (433) □ | 4. Reflex (433) Δ |

Ab 165°C zeichnen sich sowohl räumliche wie zeitliche Dichtefluktuations ab, die bei 155°C noch zunehmen. Bei 150°C erfolgt nach 40minütiger Wartezeit ein Konzentrationssprung. Zwei Reflexe konnten danach nicht mehr gefunden werden, die anderen beiden entsprechen der inkohärenten Phasengrenze. Zeitliche Fluktuations werden jetzt nicht mehr festgestellt.

Abschließende Bemerkungen:

Im ersten Beispiel der Nb-Einkristallscheibe wurde über die Wasserstoffdichtefluktuations in einer dünnen Schicht an der Oberfläche des Kristalls integriert. Jeder Bragg-Reflex stellt eine Momentaufnahme der gesamten Dichteverteilung in diesem Bereich dar.

Die Draht-Messung unterscheidet sich vor allem darin von der Einkristall-Messung, daß auf Grund der unterschiedlichen Orientierung der Kristallite im Draht die Fluktuations räumlich aufgelöst werden konnte. Im Gegensatz zum Einkristall findet man daher keine kontinuierliche Dichteverteilung, sondern diskrete Wasserstoffkonzentrationen entsprechend der Verteilung der Kristallite. Es war nicht möglich, die Kristallite im einzelnen zu lokalisieren, obwohl sicher ist, daß sie räumlich getrennt sind.

Als Folge davon konnte die Dichteverteilung nur zeitlich nacheinander aufgenommen werden. Wegen der sehr langsamen Fluktuations - langsam im Vergleich zu der Zeit, die für die Aufzeichnung eines Bragg-Reflexes notwendig ist - war dies kein wesentlicher Nachteil.

Im Gegensatz zu der Messung an der Niob-Einkristallscheibe treten hier im kohärenten Temperaturbereich geringere Asymmetrien und Verbreiterungen der Bragg-Reflexe auf. Daraus kann geschlossen werden, daß die Wellenlänge der Dichtefluktuations größer als die Dimension eines Kristalls im Draht war (Kristallitgröße ca. $50\text{ }\mu\text{m}$).

1.3 Diskussion

Die beiden dargestellten Experimente können im Rahmen der Theorie der kohärenten Phasentrennung von Wagner und Horner /4/ und der kohärenten spinodalen Entmischung von Janssen /5/ verstanden werden. Ein quantitativer Vergleich ist jedoch nicht möglich, denn bisher sind nur für eine Kugel die kohärenten Dichtemoden /4/, die Relaxationszeiten der spinodalen Entmischung /34/ und die dabei auftretenden Kohärenzspannungen /77/ explizit berechnet worden. Qualitativ kann man aber aus den Messungen die folgenden Schlüsse ziehen:

- a) Unterhalb des kritischen Punktes wird die Dichteverteilung inhomogen. Dies wird im Fall der Einkristallscheibe aus der Verbreiterung und Asymmetrie der Bragg-Reflexe geschlossen, im Fall des Drahtes aus der Verteilung der Konzentration in den verschiedenen Kristalliten längs der Drahtachse.
- b) Die Inhomogenität der Dichteverteilung wächst kontinuierlich mit sinkender Temperatur. Betrachtet man die Fluktuationsamplitude als einen Ordnungsparameter, dann kann man daraus auf einen Phasenübergang 2. Ordnung schließen.
- c) Für $T < T_c$ wird neben der räumlichen Dichtefluktuations eine isotherme zeitliche Fluktuation mit sehr großen Zeitkonstanten (Größenordnung von Stunden) beobachtet.
- d) Die Dichtevariation hat eine makroskopische Wellenlänge. Die Wellenlänge kann aus den Messungen am Niob-Einkristall und am Draht abgeschätzt werden: Sie ist größer als die Lineardimension der Kristallite im Draht und liegt in der Größenordnung der Dicke der Einkristallscheibe (vgl. V2)
- e) Oberhalb des kritischen Punktes wird die Dichteverteilung reversibel homogen.
Im Fall des Einkristalls wird die Reflexform des Bragg-Reflexes für

$T > T_C$ wieder symmetrisch, die Gitterkonstante geht reversibel auf den ursprünglichen Wert vor der Phasentrennung zurück. Beim Draht fallen die verschiedenen Konzentrationen $c > \bar{c}$, die längs des Drahtes für $T < T_C$ gemessen wurden, oberhalb von T_C zu einem Wert $c = \bar{c}$ zusammen. Dabei ist $\bar{c}$ die Gesamtkonzentration nach der Beladung (die geringfügige Streuung der Gitterparameter ist durch die gekrümmte Oberfläche des Drahtes bedingt).

- f) Die Relaxationszeit für die Homogenisierung der Dichteverteilung oberhalb des kritischen Punktes ist sehr groß (Fig. 31).

Burkhardt and Wöger /34/ haben sowohl für den inhomogenen Endzustand der Dichteverteilung in einer Kugel durch Abkühlung von $T > T_C$ auf $T < T_C$, wie für den homogenen Endzustand durch Erwärmen von $T < T_C$ auf $T > T_C$ die Relaxationszeiten berechnet.

Sie erhalten sowohl im 1. wie im 2. Fall Relaxationszeiten in der Größenordnung von Stunden, in Übereinstimmung mit dem vorliegenden Experiment.

- g) Der Temperaturbereich kohärenter Phasentrennung unterhalb des kritischen Punktes hängt von der Probengeometrie und von der Vorgeschichte des Materials ab. Den größten Bereich kohärenter Phasentrennung findet man in dünnen Einkristallscheiben, die unter der Wirkung eines Wasserstoffdichtegradienten frei relaxieren können. Hier tritt der Übergang zum inkohärenten Zustand 40 bis 50 Grad unterhalb des kritischen Punktes auf.

Der Temperaturbereich ist überraschend groß, denn nach den von Burkhardt /77/ berechneten Kohärenzspannungen, die bei der Phasentrennung in einer Kugel auftreten, sollte der Kristall bereits wenige Grade unter T_C inkohärent werden. Verwendet man jedoch für die kritische Schubspannungen den Wert $3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ /79/ statt $0.4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ /77/ für das Gleitsystem $\{1\bar{1}0\}[111]$, dann sollte - mit den gleichen von Burkhardt angegebenen Argumenten - die Phasentrennung über ca. 10 Grad unter T_C kohärent bleiben. Berücksichtigt man nun noch, daß eine dünne Kristallscheibe Kohärenzspannungen durch Relaxation (Biegung) besser abbauen kann, als eine Kugel, dann wird der angegebene Temperaturbereich verständlich.

- h) Kohärente Phasentrennung ist nicht nur in Einkristallen, sondern auch in Polykristallen möglich, wie am Beispiel des Drahtes gezeigt wurde. Das bedeutet, daß makroskopische Dichtefluktuationen über Korngrenzen hinweg aufgebaut werden können.

Der Übergang zum inkohärenten Zustand, der in mikroskopischer Betrachtungsweise einen sehr komplexen Vorgang darstellt, läßt sich phänomenologisch folgendermaßen charakterisieren:

- a) Bei hinreichend tiefen Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes tritt ein Sprung in der Konzentrationsverteilung auf. Im Fall der Drahtmessung ist dieser Konzentrationssprung deutlich zu erkennen; er ist ebenfalls bei der Einkristallmessung vorhanden, wenn auch nicht so ausgeprägt.
- b) Nach dem Konzentrationssprung entsprechen die Wasserstoffkonzentrationen der inkohärenten Phasengrenze.
- c) Die Konzentrationen innerhalb der Phasen α , α' unterliegen keinen zeitlichen Fluktuationen. Nach kurzer Relaxationszeit stellt sich ein Gleichgewichtswert ein, der zeitlich konstant bleibt (vgl. Fig. 34).
- d) Oberhalb des kritischen Punktes findet kein vollständiger Konzentrationsausgleich zwischen den Phasen statt: die Dichteverteilung ist irreversibel inhomogen. Ein homogener Einphasenbereich wie im kohärenten Fall ist nicht mehr realisierbar.

2. Makroskopische Dichtefluktuationen

Kohärente Phasentrennung von Wasserstoff (Deuterium) in Niob sollte mit makroskopischen Dichtefluktuationen verbunden sein (I.4). In V.1 wurde der experimentelle Nachweis der kohärenten Phasentrennung ausgeführt, in diesem Abschnitt werden speziell die Dichtefluktuationen diskutiert.

Weiter unten wird gezeigt, daß sich die Wasserstoffdichtefluktuationen über die gesamte Probendimension erstrecken. Unter der Wirkung dieser Fluktuationen relaxiert der Kristall, d.h. er verformt sich inhomogen und baut dabei Kohärenzspannungen ab. Dies ist aber im allgemeinen nicht restlos möglich. Die verbleibenden Spannungen nehmen mit abnehmender Temperatur zu und erreichen schließlich den Wert der kritischen Schubspannung. Die plastischen Verformungen und Rißbildungen, die bei weiterer Abkühlung einsetzen, sind dann das inkohärente eingefrorene Bild von der ursprünglich kohärenten Phasentrennung. Aus diesem Bild können Rückschlüsse auf die Ausscheidungsgeometrie, d.h. auf die Anordnung der Phasen im Kristall gezogen werden und damit letztlich auf die räumliche Anordnung der Dichtefluktuationen im kohärenten Zustand. Wegen der zu erfüllenden Randbedingung kann man erwarten, daß die Dichtefluktuationen geometrieabhängig sind.

2.1 Untersuchungen an Nb-Einkristallscheiben und Drähten

Die kohärenten makroskopischen Dichtemoden wurden in verschiedenen Probengeometrien röntgenographisch untersucht. Die Messungen werden in Zusammenhang gebracht mit Probenkrümmungen, Rissen und Brüchen, die im inkohärenten Zustand nach Abschluß der Experimente zu beobachten sind.

In allen Experimenten, die im folgenden diskutiert werden, wurden die Proben in situ aus der Gasphase mit der kritischen H-Konzentration beladen und anschließend langsam unter den kritischen Punkt abgekühlt.

a. 0,3 mm dicke Scheibe

An einer 0,3 mm dicken, $[110]$ orientierten Nb-Einkristallscheibe, die so gehaltert war, daß sie unter der Wirkung einer Dichtefluktuations nahezu frei relaxieren konnte, wurden die Gitterkonstanten an beiden Oberflächen bestimmt. Aus Fig. 35 ist ersichtlich, daß nach einem anfänglich gleichsinnigen Verlauf der Gitterkonstanten mit abnehmender Temperatur die Werte ab 130°C auseinandergehen. Die Gitterkonstante der einen Oberfläche wandert auf die α -Phasengrenze zu, die der

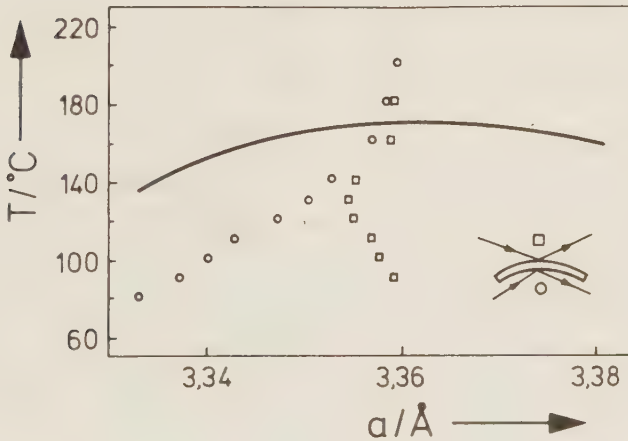
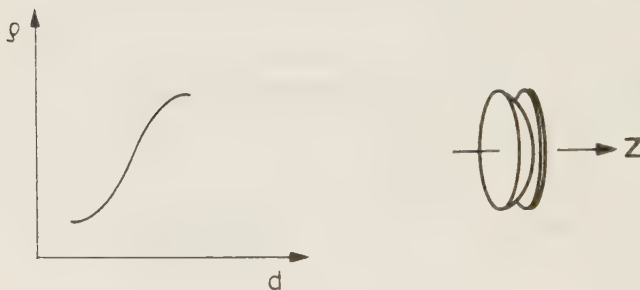


Fig. 35 Gitterkonstantenmessung an der Vorder- und Rückseite eines dünnen Nb-Einkristalls. Die durchgezogene Linie deutet die inkohärente Phasengrenze an

gegenüberliegenden Oberfläche auf die α' -Phasengrenze. Bei Raumtemperatur hat sich der Kristall annähernd zu einer Kugelschale verformt, wie auf der Photographie des Kristalls in Fig. 37 zu erkennen ist. Der Krümmungsradius ist jedoch richtungsabhängig: in zwei zueinander senkrechten Richtungen ist er verschieden groß. Die Probenkrümmung findet ihre Entsprechung in der Gitterkonstantenmessung: auf der Dilatationsseite wurde die wasserstoffreichere α' -Phase,

auf der Kompressionsseite die wasserstoffärmere α -Phase nachgewiesen. Probekrümmung und Streugeometrie sind in Fig. 35 schematisch mit eingezeichnet.

Aus der Übereinstimmung von Probenkrümmung und Gitterkonstantenmessung kann man schließen, daß sich unterhalb des kritischen Punktes ein Wasserstoffdichtegradient parallel zur Scheibennormalen eingestellt hat. Der Dichtegradient stellt eine halbe Fluktuationswelle dar, wie unten schematisch skizziert ist. Diese Ausscheidungsgeometrie findet man immer dann, wenn Kristallscheiben von ca. 0.3 mm Dicke und beladen mit der kritischen Wasserstoffkonzentration langsam unter die kritische Temperatur abgekühlt werden und frei relaxieren können.



b. 0.6 mm dicke Scheibe

Das gleiche Experiment ist an einer doppelt so dicken Nb-Einkristallscheibe durchgeführt worden. Die Gitterkonstantenmessung in Fig. 36 ergibt einen parallelen Verlauf der Gitterkonstanten an der Vorder- und Rückseite des Kristalls mit sinkender Temperatur. Beide Gitterkonstanten laufen auf die α Phasengrenze zu. Ab 120°C konnte kein Bragg-Reflex mehr registriert werden, vermutlich wegen Dejustierung des Kristalls, bedingt durch die Probenkrümmung.

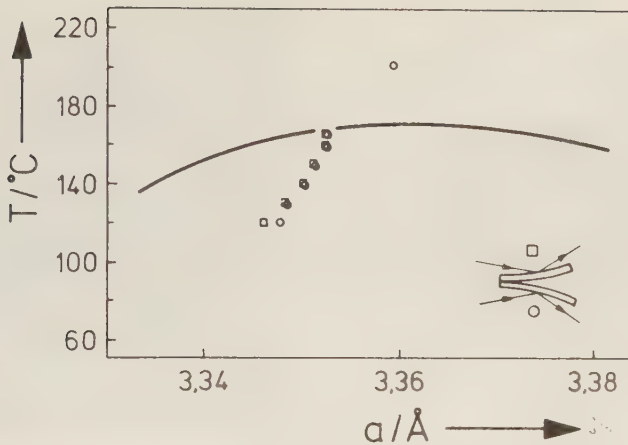


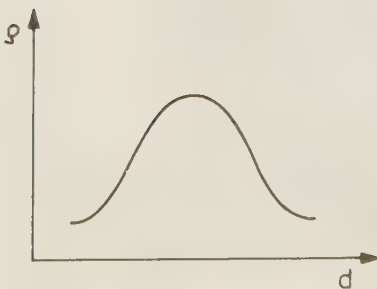
Fig. 36 Gitterkonstantenmessung an der Vorder- und Rückseite eines 0.6 mm dicken Einkristalls

Der Kristall bestand ursprünglich aus einem zusammenhängenden Stück. Nach Abschluß der Messung war er in der Mitte, parallel zur Oberfläche, gespalten, wie auf der Aufnahme in Fig. 38 zu sehen ist. Beide äußeren Oberflächen sind kontrahiert. Damit korrespondiert die Tatsache, daß an diesen Oberflächen die kleinere Dichte im Vergleich zur mittleren Konzentration gemessen wurde. Wegen der Konstanz der Gesamtkonzentration ist anzunehmen, daß die größere Wasserstoffkonzentration an den inneren, expandierten Oberflächen

lokalisiert ist. Röntgenstreuexperimente an den inneren

Oberflächen haben dies in der Tat bestätigt.

Damit ergibt sich das skizzierte Konzentrationsprofil parallel zur z-Achse⁺ des Kristalls, das im Gegensatz zum vorigen Beispiel einer ganzen Fluktuationswelle entspricht.



+ Richtung der Scheibennormalen

Unter der Wirkung des Dichtegradienten normal zur Oberfläche wurde der Kristall in der Mitte gespalten, wobei die beiden Teilstücke wieder die gleiche Dicke und Krümmung aufweisen wie der zuerst beschriebene 0.3 mm dicke Kristall. Die Spaltung des Kristalls wird plausibel, wenn man berücksichtigt, daß das zur Biegung einer Platte mit der Höhe h und der Seitenlänge Eins aufzubringende Moment gegeben ist durch /80/:



$$M = \frac{1}{12} \frac{E}{(1-\nu)} \frac{h^3}{R} \quad (75)$$

Dabei wurde $R_1 = R_2 = R$ gesetzt. ν ist die Poissonzahl, E der Elastizitätsmodul.

Die Differenz der Gitterkonstanten $a_v - a_h = \Delta a$, die an den gegenüberliegenden Oberflächen registriert werden, ist ein Maß für die Fluktuationsamplitude in z -Richtung. Wenn a_n die Gitterkonstante in der neutralen Faser ist, dann folgt:

$$\frac{\Delta a}{a_n} = \frac{h}{R} \quad (76)$$

Einsetzen in die obere Gleichung liefert

$$M = \frac{1}{12} \frac{E}{(1-\nu)} \frac{\Delta a}{a_n} h^2 \quad (77)$$

d.h., daß zu einer gegebenen Fluktuationsamplitude $\Delta a/a_n$ das Biegemoment quadratisch mit der Dicke der Platte zunimmt. Trotz der aufzubringenden Spaltenenergie kann daher ab einer bestimmten Dicke h die Energie des Gesamtsystems erniedrigt werden, wenn der Kristall in zwei Teilstücke aufgespalten wird.

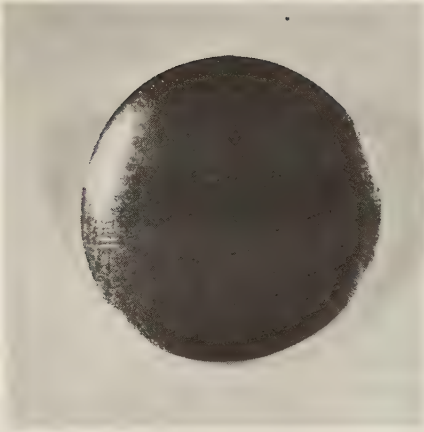


Fig. 37 Krümmung einer 0.3 mm dicken Einkristallscheibe bei Raumtemperatur (Fall a.)



Fig. 38 Aufgespaltenes Teilstück einer 0.6 mm dicken Einkristallscheibe bei Raumtemperatur (Fall b.)



Fig. 39 Oberflächenstruktur einer 2 mm dicken Einkristallscheibe bei Raumtemperatur (Fall c.)

c. 2mm dicke Scheibe

Eine 2 mm dicke Einkristallscheibe wurde unter den gleichen Bedingungen wie bisher untersucht: nach der in situ Beladung mit Wasserstoff sind an beiden Scheibenoberflächen die Gitterkonstanten bestimmt worden (Fig. 40). Wie im vorigen Beispiel laufen die Gitterkonstanten parallel auf die α Phasengrenze zu. Nach Abschluß der Messung wird festgestellt, daß beide Oberflächen konkav gekrümmt sind. Gitterkonstantenmessung und Probenkrümmung stimmen also wie bisher überein. Die Photographie des Kristalls in Fig. 39 zeigt, daß sich unter der Wirkung des Konzentrationsgradienten Kristallstückchen abgeschält haben, die eine ähnliche Krümmung und Dicke aufweisen, wie die aufgespaltenen Teilstücke im vorigen Beispiel. Das Mittelteil des 2 mm dicken Kristalls läßt dagegen keine sichtbare Krümmung erkennen.

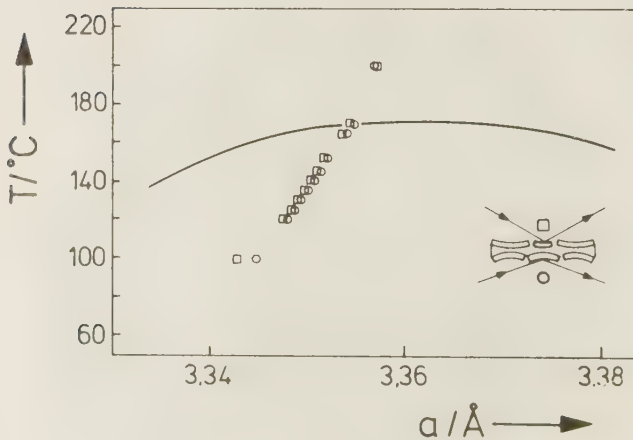
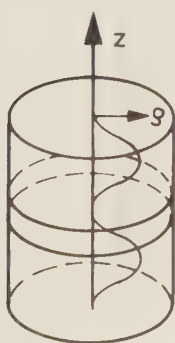


Fig. 40 Gitterkonstantenmessung an der Vorder- und Rückseite eines 2 mm dicken Nb-Einkristalls

An noch dickeren Einkristallscheiben bzw. -zylindern wurde ebenfalls beobachtet, daß sich an der Oberfläche Kristallscheibchen abgeschält haben. Daraus folgt, daß an Oberflächen dickerer Scheiben oder Zylinder im wesentlichen die α Phase lokalisiert ist, wenn auf die Oberflächen keine äußeren Kräfte wirken. Die Frage nach der Dichteverteilung des Wasserstoffs im Inneren des Kristalls kann mit röntgenographischen Methoden nicht beantwortet werden, weil die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen nicht ausreicht.⁺ Das Problem kann jedoch folgendermaßen simuliert werden:



In der nebenstehenden Skizze ist eine Dichtefluktuations parallel zur Zylinderachse gezeichnet. Die Stirnflächen können unter der Wirkung dieser Fluktuation relaxieren, indem sie sich vom Rest des Kristalls abspalten. Das ist für die inneren Schichten nicht möglich. Die ange deutete Scheibe steht unter dem Zwang der Nachbarschichten und kann sich daher nicht frei biegen. Die Folge sind Kohärenzspannungen und damit eine Erhöhung der freien Energie. Eine Dichtefluktuations in der angegebenen Richtung ist also energetisch ungünstig. Eine vergleichbare Situation liegt vor, wenn eine Folie so eingespannt wird, daß eine

Verwölbung in Richtung der z-Achse nicht möglich ist.

Die Messung an einer fest eingespannten Folie wird nun als Modell für die oben beschriebene Situation kurz erläutert:

An einer 100 μm dicken Nb-Folie, deren Oberflächen in z-Richtung durch die Einspannung festgehalten war, wurde die Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Ergebnisse der

+ Die Eindringtiefe von Mo K_{α} -Strahlung in Niob beträgt 68,2 μm .

Gitterkonstantenmessung zusammen mit den integralen Intensitäten der Bragg-Reflexe sind in Fig. 41 wiedergegeben. Unterhalb der Phasengrenze bleibt der Gitterparameter zunächst konstant, eine Anomalie ist nur in der Intensität zu erkennen. Bei 150°C tritt eine un stetige Phasentrennung auf, die sich in der Aufspaltung des Bragg-Reflexes niederschlägt. Die beiden zugeordneten Gitterparameter liegen auf der inkohärenten Phasengrenze. Die Intensitäten der Bragg-Reflexe von der

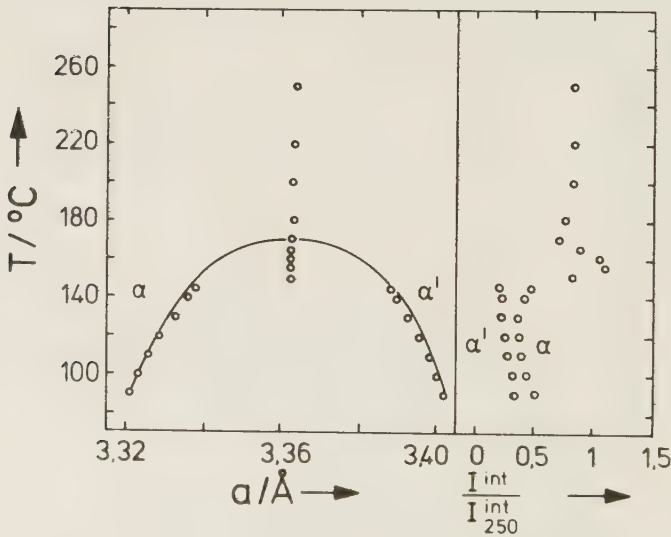


Fig. 41 Gitterkonstanten und integrale Intensitäten der Bragg-Reflexe gemessen an einer 100 μm dicken eingespannten Nb-Folie. Die Intensitäten sind auf den Wert bei 250°C normiert. Die durchgezogene Linie entspricht der inkohärenten Phasengrenze

α und α' Phase sind ungefähr gleich groß, so daß man auf eine Gleichverteilung der beiden Phasen in der Folienebene schließen kann.

Das Problem der Dichtemoden in dünnen Folien, bei denen zwei Lineardimensionen (x,y) wesentlich größer sind als die dritte (z), ist von Bausch et al. /28/ und Goldberg /81/ behandelt worden. Unter der Voraussetzung elastischer Isotropie findet man zu Dichtemoden in der x,y Ebene den Energieeigenwert E_F

$$E_F = \frac{2P^2}{C_{11}+C_{12}} < E_{0,1} = \frac{3P^2}{C_{11}+2C_{12}},$$

der im Vergleich zum Energieeigenwert der homogenen Dilationsmode (E_0) bzw. des konstanten Dichtegradienten (E_1) kleiner ist. Dementsprechend liegt die Spinodale zu Moden in der Folienebene tiefer als die zu den kohärenzspannungsfreien Moden mit den Eigenwerten $E_{0,1}$.

Durch Biegung von Folien können z.B. die Dichtemoden mit den Eigenwerten E_F angeregt werden, und über die Relaxationsstärke des Gorsky-Effekts $\Delta E_E^{-1}(\rho, T) \sim (T-T_S)$ erhält man die zugeordnete Spinodalttemperatur T_S^F . Auf diese Weise hat Tretkowski /82-84/ zur kritischen Gesamtkonzentration ρ_c eine Spinodalttemperatur $T_c^F = 350^\circ\text{K}$ bestimmt, die deutlich tiefer liegt als die kritische Temperatur $T_c^{0,1} = 444^\circ\text{K}$.

Es liegt daher nahe, daß im oben diskutierten Fall der eingespannten Folie die Gitterparameter unterhalb der inkohärenten Phasengrenze deswegen konstant blieben, weil im Temperaturbereich $T_c^F < T < T_c^{0,1}$ die spinodale Entmischung der Folienmoden noch nicht einsetzen konnte. Da aber der kohärente Zustand metastabil ist, wurde das System noch vor Erreichen der Spinodalen inkohärent. Ähnlich wie in der eingespannten Folie erwartet man für die mittleren Teile eines Zylinders Dichtefluktuationen in den Schichtebenen senkrecht zur Zylinderachse, deren Spinodalttemperatur im Vergleich zu $T_c^{0,1}$ unterdrückt ist.

Jüngste Neutronenstreuexperimente an Einkristallzylindern mit Höhe und Durchmesser von jeweils 10 mm, scheinen dieses Bild zu bestätigen /85/.

d. Draht mit 1.2 mm Durchmesser

Unter den gleichen Bedingungen wie in den vorher genannten Beispielen wurde die kohärente Phasentrennung in Drähten mit einem Durchmesser von ca. 1.2 mm und einer Länge von ca. 14 mm untersucht. An der Längsseite des Drahtes wurden verschiedene Bragg-Reflexe von räumlich getrennten Kristalliten im Draht aufgenommen. Unterhalb von T_c findet man verschiedene Gitterparameter vor, die alle innerhalb der Mischungslücke liegen und auf eine kohärente Dichtefluktuations hinweisen (Fig. 42).

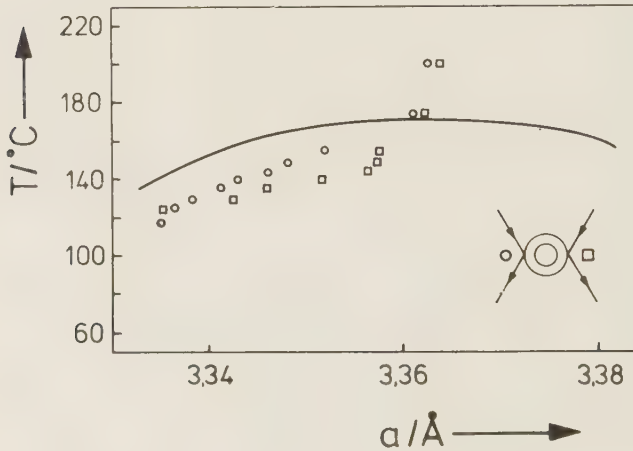
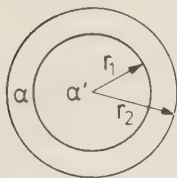


Fig. 42 Gitterkonstantenmessung an einem 1.2 mm dicken Draht

Mit weiterer Abkühlung laufen alle Gitterkonstanten auf die inkohärente α Phasengrenze zu. In der Außenschale des Drahtes konnte kein Kristallit gefunden werden, der einen Bragg-Reflex entsprechend der α' Phase geliefert hätte. Debye-Scherrer-Aufnahmen von dem Draht bestätigen diese Feststellung (Fig. 43) : kein Ring ist aufgespalten, wie man es für die Koexistenz zweier gleichverteilter Phasen erwartet hätte. Die

Ringe entsprechen durchweg der α Phase. Daher wurde ein Längsschliff sowie die Stirnseite des Drahtes an einer Bruchstelle röntgenographisch untersucht: diese Flächen lieferten Bragg-Reflexe gleicher Intensität von beiden Phasen α und α' . Daraus folgt, daß die α' Phase im Inneren des Drahtes lokalisiert sein muß.

Mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchstellen der Drähte konnte gezeigt werden, daß die Phasen in 1.2 mm dicken Drähten eine zylindersymmetrische Ausscheidungsgeometrie besitzen, wie in Fig. 44 zu erkennen ist. Die α' bzw. β Phase bildet im Inneren des Drahtes einen Zylinder, der von der α Phase auf der Außenschale umgeben wird. Die Brüche entstehen im wesentlichen in den Übergangsgebieten zwischen den Phasen, dort also, wo die Kohärenzspannungen am größten werden. Dies sind Ebenen normal zu dem radialen Konzentrationsgradienten, die damit die gleiche Zylindersymmetrie aufweisen wie die Phasen selbst.



Im vorliegenden Fall der makroskopischen zylindersymmetrischen Ausscheidungsgeometrie kann die Hebelregel für die Volumenanteile der Phasen leicht überprüft werden. Bei einer kritischen Gesamtkonzentration sollten die Volumina beider Phasen gleich groß sein. Vernachlässigt man die Volumenänderung des Gitters durch den Wasserstoff, dann kann man diese Bedingung

als Radienverhältnis angeben: $r_2/r_1 = \sqrt{2}$

Aus Fig. 44 kann man entnehmen, daß diese Beziehung in der Tat erfüllt ist.

e. Draht mit 0.76 mm Durchmesser

In 0.76 mm dicken Drähten wurden unter kohärenten Bedingungen, d.h. kritische Gesamtkonzentration und langsame Abkühlgeschwindigkeit, zwei Arten von makroskopischen Ausscheidungsstrukturen festgestellt: zum einen die oben beschriebene zylindersymmetrische Ausscheidung und zum anderen eine halbzyylinderförmige Ausscheidungsgeometrie. In Fig. 45 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchstellen von Drähten mit diesen beiden Ausscheidungsgeometrien gegenübergestellt.

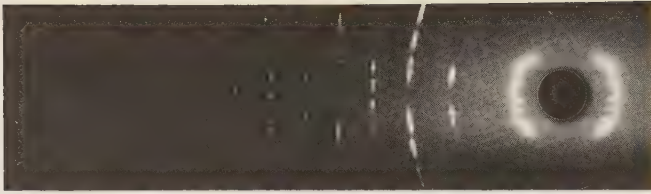


Fig.43 Debye-Scherrer Aufnahme eines 1.2 mm dicken Drahtes bei Raumtemperatur (Fall d.)

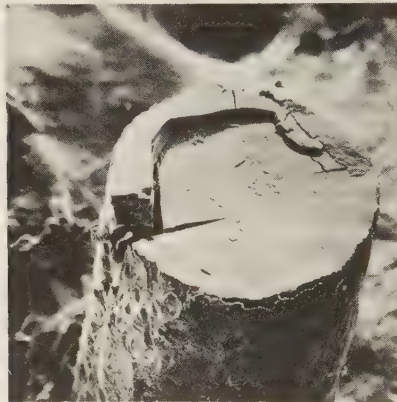


Fig.44 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchstelle eines 1.2 mm dicken Drahtes (Fall d.)

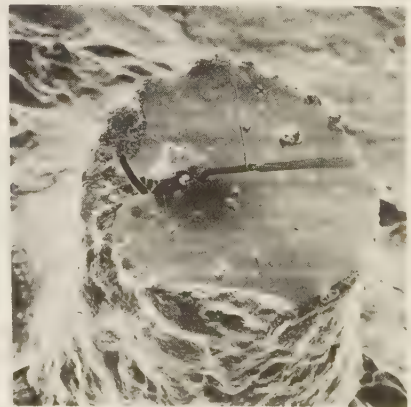
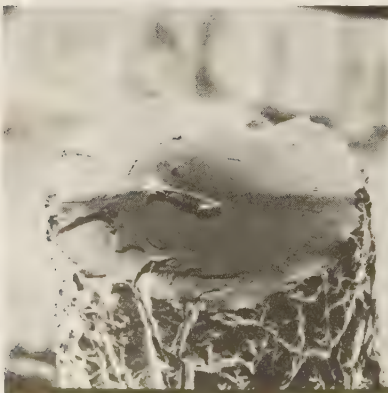


Fig.45 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 0.76 mm dicken Drähten mit zylindersymmetrischer und halbzyylinderförmiger Ausscheidungsstruktur (Fall e.)

Im Fall der halbzyylinderförmigen Ausscheidung sollte man Bragg-Reflexe von beiden Phasen gewinnen können, wenn man den Draht um die Längsachse dreht. Dies konnte in Experimenten zur kohärenten Phasentrennung mit der Röntgendiffraktometermethode⁺ und mit Debye-Scherrer-Aufnahmen bei Raumtemperatur bestätigt werden.

In Drähten mit einem Durchmesser von 0.25 mm wurde nur die halbzyylinderförmige Ausscheidungsgeometrie festgestellt.

In allen untersuchten Drähten erfolgt die Phasentrennung in radialer Richtung. Analog zu der 0.6 mm dicken Scheibe entspricht die zylindersymmetrische Ausscheidungsstruktur einer ganzen Dichtefluktationswelle senkrecht zur Drahtachse. Die halbzyylinderförmige Ausscheidung korrespondiert mit einer halben Dichtefluktationswelle in Analogie zu der 0.3 mm dicken Scheibe.

2.2 Eigenschaften makroskopischer Dichtefluktationen

In Fig. 46 sind alle Ergebnisse, die oben im einzelnen diskutiert wurden, zusammengestellt. In der 1. Zeile sind die ursprünglichen Probenformen skizziert, darunter die Aufnahmen der Kristalle nach erfolgter Phasentrennung bei Raumtemperatur wiedergegeben. In der dritten Zeile sind die Dichtefluktationen in den verschiedenen Probengeometrien als zweidimensionale Dichteprofile angedeutet. Die röntgenographischen Experimente an den Kristallscheiben und - Drähten sind in der letzten Zeile noch einmal zusammengestellt.

Zusammenfassend kann man aus Fig. 46 die folgenden Schlüsse ziehen:

- a) Die kohärente Phasentrennung ist makroskopisch in dem Sinne, daß sie sich über die gesamte Probe erstreckt.
- b) Die makroskopische Ausscheidung hängt von der Probengeometrie ab, z.B. findet man in einer dünnen Scheibe eine andere Anordnung der Phasen als in einem dünnen Draht.

⁺Eine halbzyylinderförmige Ausscheidungsstruktur lag auch bei dem Experiment zur kohärenten Phasentrennung vor, das in V.1.2 diskutiert wurde.

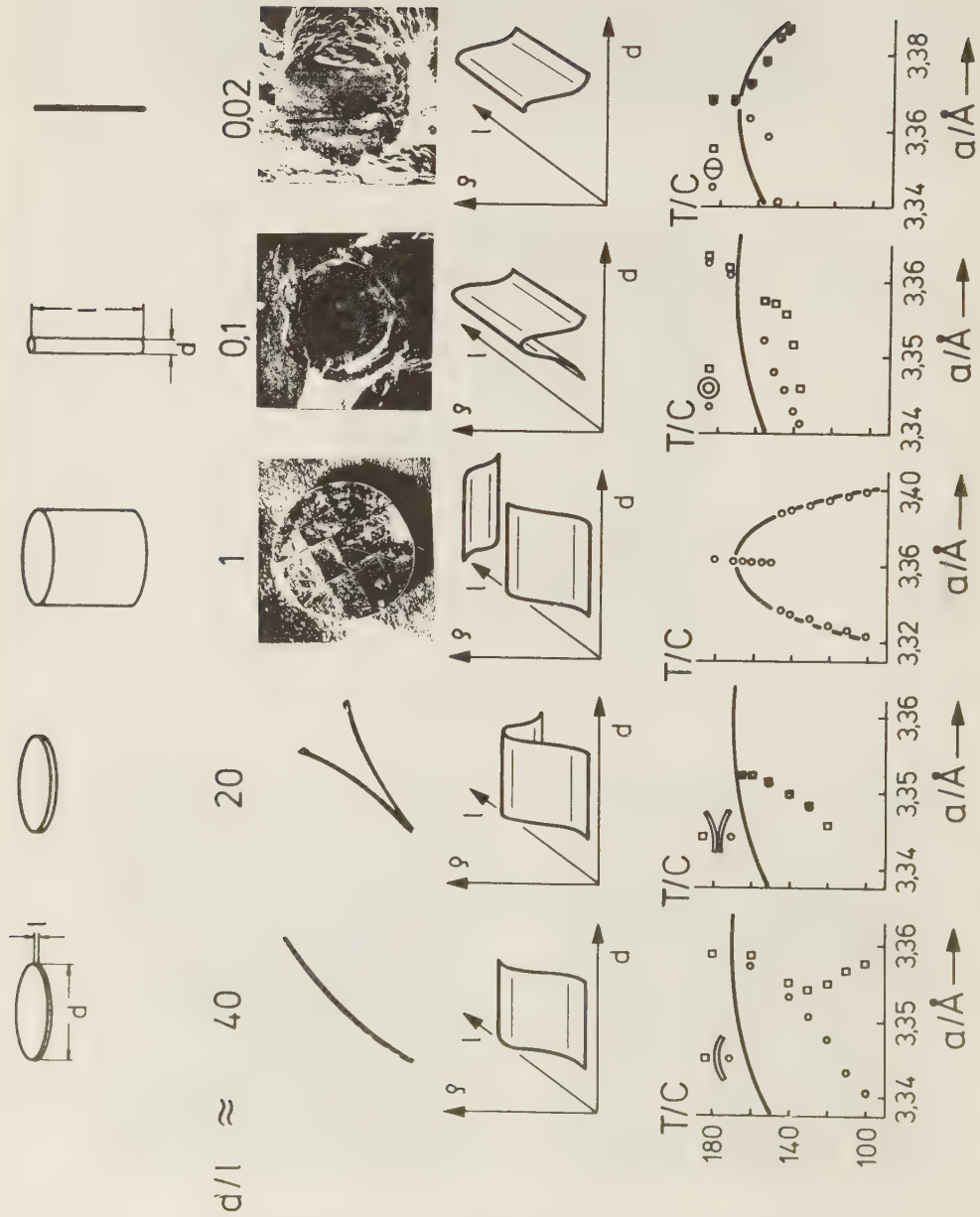


Fig. 46 Zusammenstellung der makroskopischen Ausscheidungsgeometrien in Einkristallen und Drähten

- c) Die makroskopische Dichtefluktuationsrichtung hat eine ausgezeichnete Richtung, die durch die kürzere Lineardimension des Kristalls gegeben ist.
- d) Die Wellenlänge der Dichtefluktuationsvariation variiert nur wenig mit der Probengeometrie, sie liegt in der Größenordnung von 1 mm.
- e) Die Wellenzahl hängt von der Ausdehnung der kürzeren Lineardimension ab und ist entweder 1/2 oder 1. Ist die Ausdehnung der kürzeren Dimension größer als eine Wellenzahl, dann können die Kohärenzspannungen nicht mehr durch freie Relaxation reduziert werden. Dies führt zu anderen Dichtefluktuationsformen mit kürzeren Wellenlängen im Inneren des Kristalls.

3. Charakterisierung kohärenter Phasentrennung

Die Experimente zur kohärenten Phasentrennung von Wasserstoff in Niob liefern die folgenden Resultate:

1. Unterhalb des kritischen Punktes wird die Dichteverteilung der Protonen im Wirtsgitter inhomogen.
2. Die Inhomogenität wird kontinuierlich mit abnehmender Temperatur größer.
3. Die inhomogene Dichteverteilung ist auf eine räumlich langsam variierende, makroskopische Phasentrennung zurückzuführen.
4. Die makroskopische Dichtefluktuationsform ist geometrieabhängig.
5. Die Relaxationszeiten für den Auf- und Abbau der Dichtefluktuationsformen liegen typischerweise in der Größenordnung von Stunden.

Die experimentellen Befunde stehen in völligem Einklang mit den theoretischen Implikationen der kohärenten Phasentrennung in Metall-Wasserstoff Systemen (Wagner and Horner /4/) und der kohärenten spinodalen Entmischung (Janssen /5/).

Aus keiner der Beobachtungen kann ein Widerspruch zu den theoretischen Voraussagen abgeleitet werden. Es muß daher als sehr wahrscheinlich gewertet werden, daß kohärente Phasentrennung von Wasserstoff in Niob in einem gewissen Temperaturbereich unterhalb des kritischen Punktes existiert.

Kohärente Phasentrennung ist in allen Experimenten mit reversibler Zustandsänderung des Kristalls verbunden gewesen, inkohärente Phasentrennung dagegen mit irreversibler Zustandsänderung. Als Folge davon kann die Reversibilität bzw. Irreversibilität der Phasentrennung oberhalb des kritischen Punktes als weiteres charakteristisches Kriterium für eine vorausgegangene kohärente bzw. inkohärente Phasentrennung betrachtet werden (vgl. dazu auch VI). In der folgenden Tabelle sind die kohärenten den inkohärenten Zustandseigenschaften oberhalb bzw. unterhalb des kritischen Punktes noch einmal gegenübergestellt:

	Kohärenter Zustand	Inkohärenter Zustand
$T < T_c$	inhomogene makroskopische Dichteverteilung	zwei diskrete Dichten, innerhalb der Phasen homogene Dichteverteilung
	Fluktuationsamplitude wird kontinuierlich mit $ T - T_c $ größer	Phasentrennung wird kontinuierlich mit $ T - T_c $ größer
	geometrieabhängige makroskopische Dichtefluktuations	geometrieunabhängige Phasentrennung
	elastisch deformierter Kristall	plastisch deformierter Kristall
$T > T_c$	reversible Zustandsänderung	irreversible Zustandsänderung
	homogene Dichteverteilung	inhomogene Dichteverteilung

Die Existenz kohärenter Phasentrennung mit ihren oben charakterisierten Eigenschaften ist ein Beweis für die elastische Natur der Wechselwirkung zwischen den Protonen und für die große Reichweite dieser Wechselwirkung. Man kann dies als Bestätigung des ursprünglich von Alefeld /1-3/ vorgeschlagenen Modells der elastischen Wechselwirkung zur Erklärung des α - α' Phasenübergangs in Metall- Wasserstoff Systemen betrachten.

VI. HYSTERESE IM α - α' KOEXISTENZBEREICH

In den früheren Abschnitten wurde bereits auf Hystereseerscheinungen im α - α' Koexistenzbereich hingewiesen: nach erfolgter inkohärenter α - α' Phasentrennung ist die Koexistenzkurve, die man durch Aufheizen des Kristalls erhält, verschieden von der, die man durch Abkühlung findet. Aus diesem Grund konnte die inkohärente Phasengrenze nur durch Abkühlen der Probe gewonnen werden (IV 2.1) und bei der Untersuchung der kohärenten Phasentrennung war die Reversibilität bzw. Irreversibilität ein Kriterium für den Zustand des Metalls (V). In diesem Abschnitt wird nun versucht, anhand der experimentellen Beobachtungen eine Deutung für die Hystereseerscheinungen zu geben.

1. Elastische Spannungsfelder als Ursache für Hystereseeffekte

Das Phänomen der Phasentrennung oberhalb des kritischen Punktes wurde erstmals an Nb-Folien festgestellt, die extern mit der kritischen Wasserstoffkonzentration beladen waren /44/. Die Bragg-Reflexe der α und α' Phasen, die man durch Aufheizen der Probe, ausgehend von Raumtemperatur, erhält, sind in Fig. 47 wiedergegeben. Man erkennt, daß die Reflexe auch noch weit oberhalb der kritischen Temperatur (171°C) aufgespalten sind, was auf die Koexistenz zweier Phasen mit unterschiedlichen Konzentrationen hinweist. Die entsprechenden Gitterparameter der α und α' Phase in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Fig. 48 aufgezeichnet. Die gleiche Erscheinung wurde kürzlich auch an PdAg-Legierungen festgestellt /86/.

Die irreversible Phasentrennung oberhalb des kritischen Punktes kann man durch die Annahme eines "äußeren" elastischen Spannungsfeldes, unter dessen Einfluß die Protonen stehen, erklären. Ohne solche Spannungen ist die Gleichgewichtsbedingung der koexistierenden Phasen gegeben durch

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha'}$$

wobei $\mu_{\alpha}, \mu_{\alpha'}$ die chemischen Potentiale der α und α' Phasen sind.

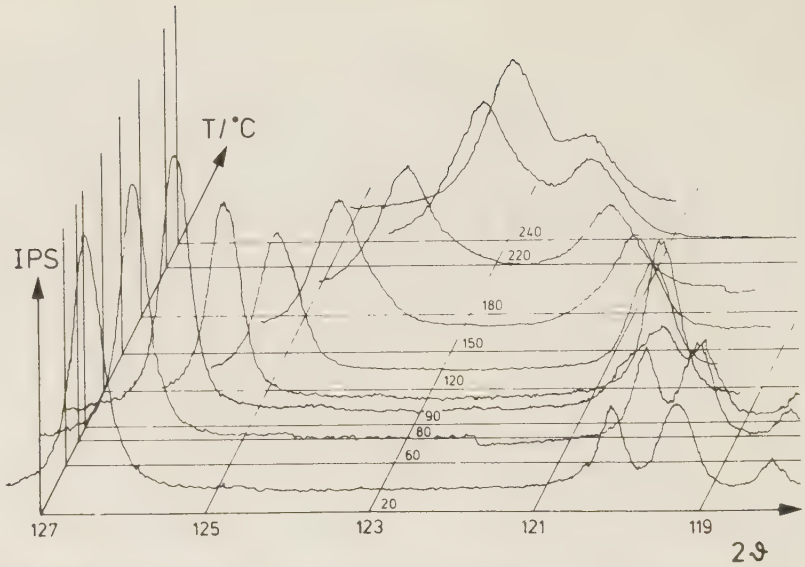


Fig. 47 Aufspaltung der (330) CuK_{β} Bragg-Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen beim Aufheizen einer NbH-Folie

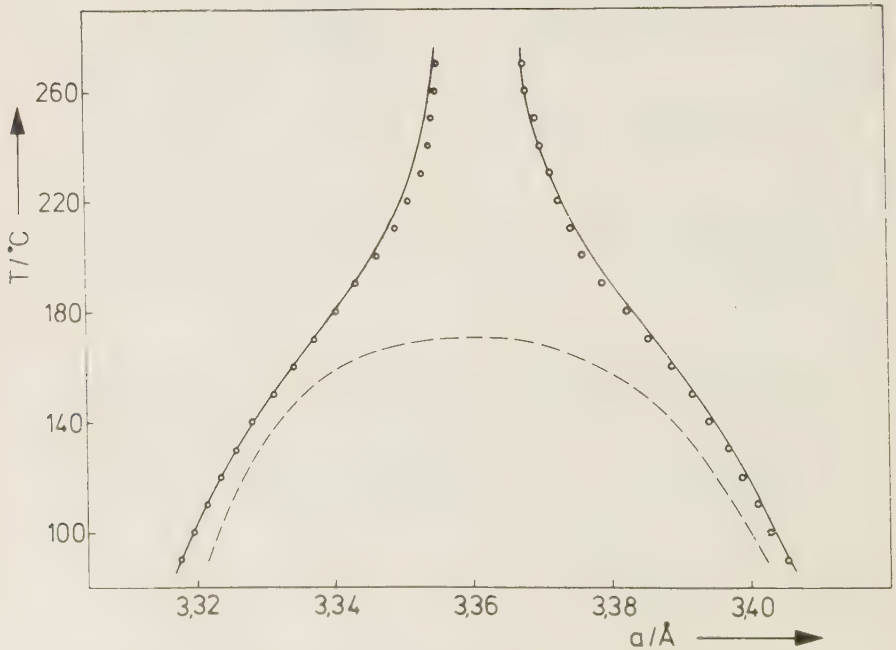


Fig. 48 Irreversible Phasentrennung oberhalb des kritischen Punktes, gemessen beim Aufheizen einer 100 μm dicken Nb-Folie. Die gestrichelte Linie deutet die inkohärente Phasengrenze an. o Messpunkte, — MFN nach Gleichung (81)

In Molekularfeldnäherung erhält man aus dieser Bedingung den Ordnungsparameter /31/:

$$M = \tanh \frac{MT_C}{T} \quad (79)$$

wobei $M = \frac{C_{\alpha'} - C_{\alpha}}{2C_C}$ ist.

Die Gleichung (79) ist in Fig. 49 graphisch dargestellt. Sie entspricht der spontanen Magnetisierung eines Ferromagneten ohne äußeres Magnetfeld.

Läßt man nun auf das Gittergas ein Spannungsfeld wirken, dann ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung zu:

$$\mu_{\alpha} - P_{ij} S_{ijkl} \sigma_{kl}^{\alpha} = \mu_{\alpha'} - P_{ij} S_{ijkl} \sigma_{kl}^{\alpha'} \quad (80)$$

Dabei ist $U = P_{ij} \epsilon_{ij}$ die Wechselwirkungsenergie eines Punktdefektes mit einem äußeren Verzerrungsfeld $\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} / 4$.

Aus Gleichung (80) erhält man den Ordnungsparameter (für kubische Kristalle):

$$M = \tanh \left(\frac{MT_C}{T} + \frac{SpP}{12} \cdot \frac{KT\sigma}{K_B} \right), \quad (81)$$

wobei $\sigma = \sigma_{\alpha'} - \sigma_{\alpha}$ ist.

SpP ist die Spur des Doppelkrafttensors, K_T die isotherme Kompressibilität und K_B die Boltzmann-Konstante.

Gleichung (81) entspricht dem Fall eines Ferromagneten in einem äußeren Magnetfeld und ist in Fig. 49 schematisch mit eingezeichnet. Die durchgezogene Linie in Fig. 48 wurde mit Gleichung (81) und den Parametern $T_C = 444 \text{ } ^\circ\text{K}$, $C_C = 0.31 \text{ H/Nb}$ und $\sigma = 9.25 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ berechnet.

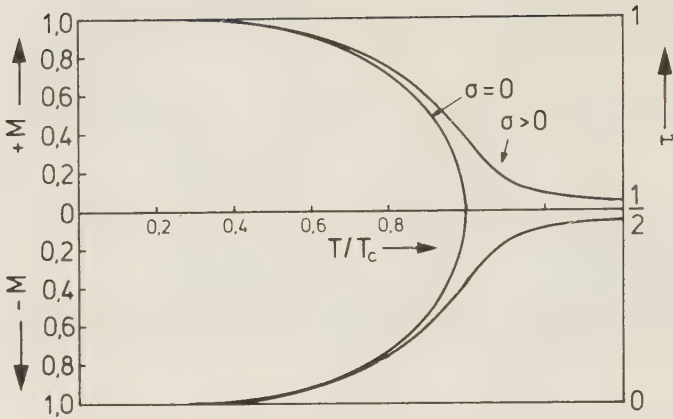
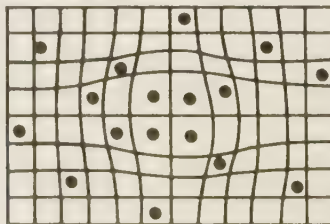


Fig. 49 Ordnungsparameter in Molekularfeldnäherung mit und ohne Spannungsfeld. τ ist die Besetzungszahl eines Zwischengitterplatzes, die mit der Konzentration über $\tau = c/2c_c$ zusammenhängt

Offensichtlich liefert die Annahme eines elastischen Spannungsfeldes eine recht gute Beschreibung der beobachteten Phasentrennung. Es stellt sich daher die Frage, wie man im inkohärenten Zustand das Auftreten von Spannungen verstehen kann, obwohl früher dieser Zustand als spannungsfrei charakterisiert worden ist.

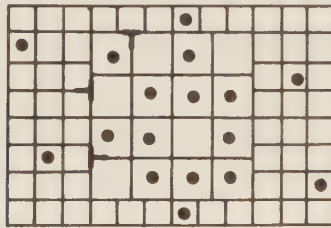
Stark vereinfachend kann man sich den Übergang vom kohärenten zum inkohärenten Zustand in den folgenden drei Schritten vorstellen:

- a. Angenommen, im kohärenten Ausgangszustand des Kristalls, der durch zusammenhängende Gitterebenen charakterisiert ist, tritt eine Dichte-inhomogenität der Protonen auf. Mit der Inhomogenität sind Kohärenz-

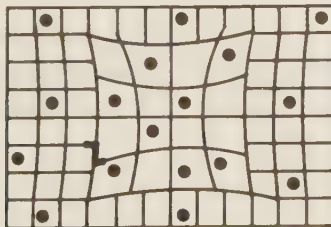


spannungen verbunden, die umso größer sind, je schneller die Dichte variiert (vgl. I.3). Sie wirken einem weiteren Aufbau der Dichtefluktuuation entgegen.

- b. Wird dennoch gegen die Kohärenzspannungen die Dichte der Protonen im bereits dilatierten Bereich vergrößert, dann setzt nach Überschreiten der kritischen Schubspannung eine plastische Verformung des Kristalls ein; Versetzungen werden gebildet, oder bereits vorhandene Versetzungen können gleiten, wodurch die Kohärenzspannungen reduziert werden. Die Versetzungsbildung schreitet in dem Maße fort, wie die Kohärenzspannungen bei weiterer Dichtezunahme in dem expandierten Gebiet die kritische Schubspannung übersteigen.



- c. Löst sich die Dichteinhomogenität im inkohärenten Zustand etwa durch Erwärmen wieder auf, dann wirken elastische Spannungen dem Prozeß der Gleichverteilung entgegen. Ein spannungsloser Zustand wäre erst dann wieder hergestellt, wenn alle ursprünglich zusammenhängenden Gitterebenen wieder verschweißt würden. In

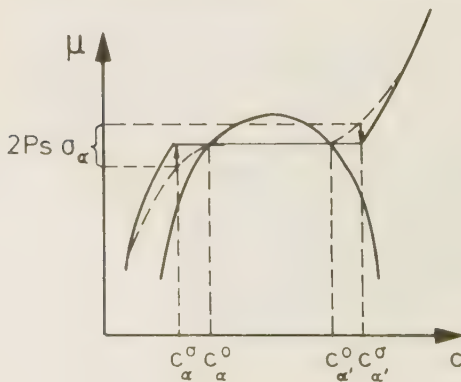


Realität müßten dazu Versetzungen mit umgekehrten Vorzeichen erzeugt werden oder abgeglittene Netzebenen müßten zurückwandern können. Da in dem betrachteten Temperaturbereich noch keine thermisch aktivierte Erholung einsetzt, ist Ausheilung nur insoweit möglich, wie die Spannungen, die beim Auflösen der Dichteinhomogenität entstehen, wieder die Elastizitätsgrenze überschreiten. Die Ausheilung wird im allgemeinen nicht vollständig sein und die verbleibenden Restspannungen erzeugen die Irreversibilitäten im inkohärenten Zustand.

Definiert man in Erweiterung der ursprünglichen Bedeutung Kohärenzspannung als diejenige Scherspannung, die bei einer Änderung des augenblicklichen Zustandes des Kristalls geweckt wird, dann kann man die im inkohärenten Zustand auftretenden Spannungen ebenfalls als Kohärenzspannungen bezeichnen.

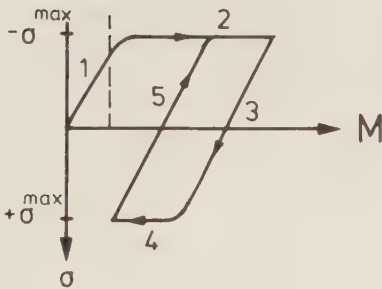
Analog zu den Spannungs-Dehnungs-Hysteresen beim Zugversuch ist es dann verständlich, daß die Bildung und Auflösung von Dichteinhomogenitäten zu Hystereseeffekten führt, wenn die Elastizitätsgrenze überschritten wird.

Im Gegensatz zum Zugversuch müssen hier allerdings die Spannungen von der elastischen Energie der Protonen aufgebracht werden. Im Gleichgewicht (Gleichung (80)) kompensiert sich die Differenz der chemischen Potentiale $\mu_{\alpha'} - \mu_{\alpha}$ mit der vom Gitter entgegenwirkenden Kohärenzspannung P_s (σ_{α} , $-\sigma_{\alpha'}$) wie in der Skizze für eine Isotherme $T < T_c$ im μ, c Diagramm angedeutet ist. Dabei bezeichnen $C_{\alpha, \alpha'}^0$ die Konzentrationen



im spannungsfreien Fall und $C_{\alpha, \alpha'}^{\sigma}$ die Konzentrationen mit inneren Spannungen. Im symmetrischen Fall ist $\sigma_{\alpha} = -\sigma_{\alpha'}$, und damit $P_s \sigma = 2 P_s \sigma_{\alpha}$.

Mit Gleichung (81) können die Spannungen zu einem experimentell bestimmten Wertepaar $C_{\alpha}^{\sigma}, \alpha'$ direkt berechnet werden. Positive Spannungen entsprechen einer größeren, negative Spannungen einer kleineren Konzentrationsdifferenz als $\frac{C_{\alpha}^{\sigma}}{2C_C} - C_{\alpha}^0$. Betrachtet man den Ordnungsparameter $M = \frac{C_{\alpha}^{\sigma} - C_{\alpha}^0}{2C_C}$ als Maß für die Verzerrung, dann kann eine Art Spannungs-Dehnungs-Diagramm aus den Meßkurven ermittelt werden, wie es im folgenden Schema skizziert wurde.



Der Anstieg 1 stellt die Neukurve beim ersten Abkühlen unter die Phasengrenze dar. Bis zur gestrichelten Linie findet man den elastischen bzw. klassischen kohärenten Bereich vor. Weitere Abkühlung entlang 2 führt zur plastischen Verformung. Beim Erwärmen des Kristalls gleichen sich die Konzentrationen der Phasen wieder aus, was eine Entlastung zur Folge hat (

Weitere Reduktion von M führt aber zu einer gleich großen Gegenspannung, die in (4) wieder in die Sättigung übergeht. Der Weg (5) entspricht einem erneuten Abkühlen, womit die Hystereseschleife geschlossen ist. Da negative Werte von M nicht realisierbar sind, kann der Punkt $M, \sigma = 0$ nach einer ersten plastischen Verformung nicht mehr erreicht werden. Dies ist der Grund für die irreversible Phasentrennung im inkohärenten Zustand oberhalb des kritischen Punktes.

Im Experiment werden prinzipiell zwei Modifikationen der eben geschilderten Hysterese vorgefunden, die eng mit der Ausscheidungsstruktur der Phasen verknüpft sind:

2. Irreversible Phasentrennung ohne Hysterese

Kohärente Phasentrennung sowohl in Einkristallen wie in Polykristallen ist mit makroskopischer Ausscheidungsstruktur der α und α' Phase verbunden (V.2 und Fig. 55b).

Durch Bestimmung der Phasengrenze nachdem die Kristalle durch genügende Abkühlung inkohärent geworden sind, konnte festgestellt werden, daß die Phasen oberhalb der kritischen Temperatur irreversibel koexistieren, daß aber zwischen der Aufheiz- und Abkühlkurve nahezu keine Hysterese existiert. In Fig. 50 ist der Ordnungsparameter der koexistierenden Phasen $\alpha - \alpha'$ in einem Draht mit zylindersymmetrischer Ausscheidungsgeometrie wiedergegeben. Ganz ähnliche Verhältnisse konnten an dünnen Einkristallen festgestellt werden, die sich zu einer Kugelschale verformt haben.

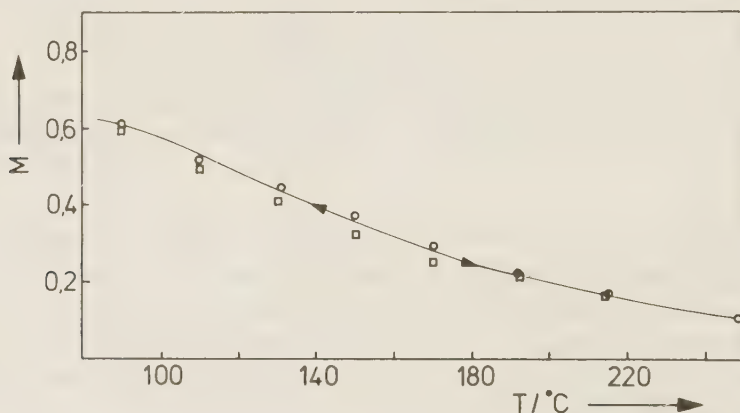


Fig. 50 Ordnungsparameter bestimmt an einem Draht mit zylindersymmetrischer Ausscheidungsgeometrie

Mit Gleichung (81) und den gleichen Parametern wie auf S. 135 wurde aus dem experimentell bestimmten Ordnungsparameter (Fig. 50) die Spannung σ berechnet. In Fig. 51 ist σ als Funktion von M dargestellt; durch die gestrichelte Linie wird der Verlauf der vermuteten Neukurve angedeutet. Für den flachen Anstieg der Neukurve spricht der große Temperaturbereich, über den kohärente Ausscheidungen gefunden wurden. Die Belastungs- und Entlastungskurven bei einer Tem-

peraturänderung haben ebenfalls eine relativ geringe Steigung und erreichen daher kaum den Bereich der plastischen Verformung. Als Folge davon findet man nur eine schmale Hysterese zwischen der Aufheiz- und Abkühlkurve.

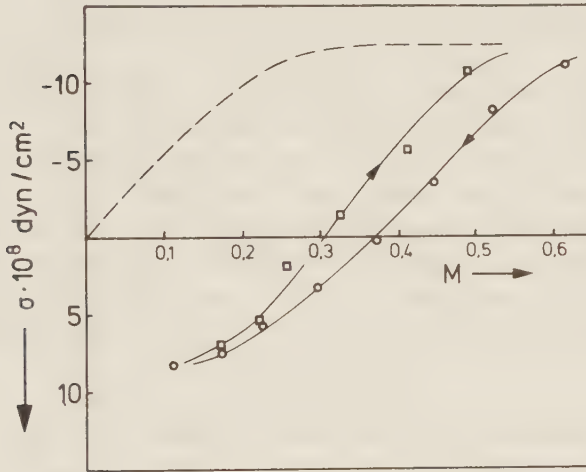


Fig. 51 Elastische Spannung in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter, berechnet aus Fig. 50
o Aufheizung, □ Abkühlung

Die maximalen Spannungen, die hier erreicht werden, sind $\sigma_{\max} \approx 10^9 \text{ dyn/cm}^2$. Im Vergleich dazu geben Wechsler et al. /79/ eine kritische Schubspannung σ_c von ca. $3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ bei 300°K für ein Gleitsystem $\{1\bar{1}0\} [111]$ an.

Fällt die tatsächlich wirksame Schubspannung nicht mit dem Gleitsystem zusammen, dann muß noch ein Geometriefaktor μ berücksichtigt werden. In Polykristallen ist außerdem über die verschiedenen Orientierungen zu mitteln, so daß man $\mu = 0.33$ erhält /87/. Mit der experimentell ermittelten maximalen Spannung $\sigma_{\max} = \mu^{-1} \sigma_c$ von ca. 10^9 dyn/cm^2 wird also die kritische Schubspannung gerade erreicht.

In dünnen Einkristallen bedeutet der Wechsel von positiver zu negativer Spannung eine makroskopische Krümmung des Kristalls von einer Seite zur anderen. Durch wechselweises Aufheizen und Abkühlen konnte dies deutlich beobachtet werden. Bei der Röntgenstreuung wirkt sich die temperaturabhängige Krümmung der Probe durch ihre fokussierende bzw. defokussierende Wirkung auf die maximale Intensität und Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe aus.

3. Irreversible Phasentrennung mit Hysterese

Erfolgt in Polykristallen die inkohärente Phasentrennung α - α' unmittelbar unterhalb der kritischen Temperatur, dann scheiden sich die Phasen in den einzelnen Körnern des Kristalls aus. Die aufgespaltenen Debye-Scherrer Ringe in Fig. 54a weisen auf eine Gleichverteilung der Phasen im untersuchten Draht hin, und an der körnigen Bruchstelle des gleichen Drahtes in Fig. 55a erkennt man, daß die Ausscheidung keine makroskopische Struktur aufweist. An Drähten dieser Art wurde die inkohärente Phasengrenze bestimmt (IV.2). Durch Wiederaufheizen über T_c hinaus findet man eine irreversible Phasentrennung, genauso wie bei der makroskopischen Ausscheidungsstruktur, die aber in diesem Fall der "mikroskopischen" Ausscheidung beim Abkühlen mit einer ausgeprägten Hysterese auf die inkohärente Phasengrenze zurückführt (Fig. 17).

Die Berechnung der Spannung σ aus der Koexistenzkurve liefert den in Fig. 52 wiedergegebenen Verlauf in Abhängigkeit von dem Ordnungsparameter M . Aus dem Diagramm können zwei charakteristische Eigenschaften der Hysterese abgelesen werden:

- i. Die Spannung wächst steil mit M an und kommt früh in den Bereich der plastischen Verformung.
- ii. Die Spannung beim Abkühlen ($-\sigma$) ist zu vernachlässigen im Vergleich zu der Spannung, die beim Aufheizen auftritt ($+\sigma$).

Aus i. folgt die ausgeprägte Hysterese zwischen den Koexistenzkurven. Im Gegensatz zum 1. Fall der makroskopischen Phasentrennung ist dadurch bei genügender Aufheizung die Möglichkeit einer gewissen Ausheilung gegeben.

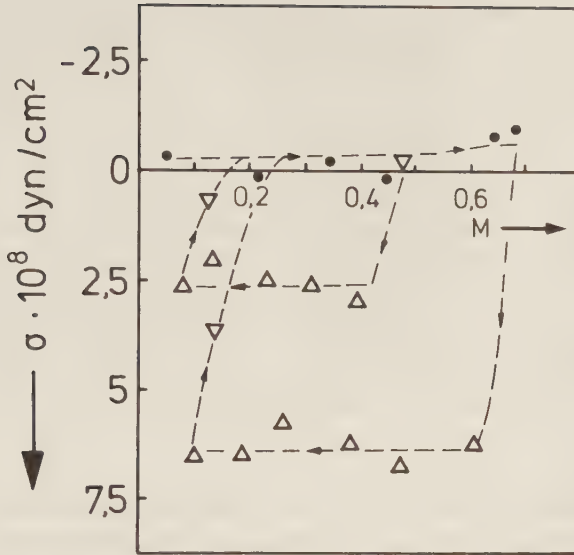


Fig. 52 Spannungshysterese für den Fall einer mikroskopischen Ausscheidungsstruktur, berechnet aus Fig. 17. Die Symbole entsprechen den dort angegebenen

Aus ii. folgt die Tatsache, daß die inkohärente Phasengrenze beim Abkühlen nahezu spannungsfrei ist.

4. Zusammenhang zwischen Ausscheidungsstruktur und Hysterese

In Polykristallen sind im allgemeinen die Kristallite durch Großwinkelkorngrenzen getrennt, wie in Fig. 53 schematisiert dargestellt ist. Hierbei wurde angenommen, daß die Korngrenze eine beliebige Orientierung gegenüber einer kristallographischen Richtung einnimmt. Daher besteht die Korngrenze aus zwei Sätzen von Stufenversetzungen mit aufeinander senkrecht stehenden Burgers-Vektoren. Durch die attraktive Wechselwirkung von Versetzungen und Punktdefekten laufen die Protonen in das Dilatationsgebiet

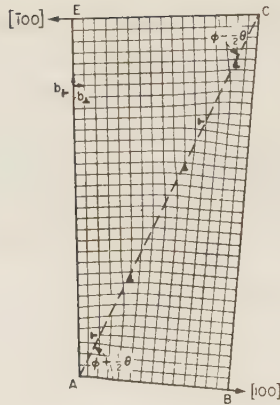


Fig. 53 Großwinkelkorngrenze (aus /88/)

der Versetzungen und verzerren dort noch zusätzlich das Gitter. Die Verzerrung erzeugt lokal um die Versetzung eine hohe Schubspannung, die leicht in die Größenordnung der kritischen Schubspannung anwachsen kann. Die Versetzungsspannungen stellen Eigenspannungen des Kristalls dar, die sich im Mittel gegenseitig kompensieren /87/.

Tritt nun unterhalb des kritischen Punktes eine kleine Dichtefluktuations auf, dann werden an den Korngrenzen die kritischen Spannungswerte sehr schnell erreicht; neue Versetzungen werden gebildet und der Winkel θ zwischen den Körnern wächst an. Bei nur geringem Aufwand an Kohärenzspannungen wird so der Kristall unter Mithilfe der Eigenspannungen schon sehr bald unter T_C inkohärent. Dies ist vermutlich der Mechanismus, der zu einer mikroskopischen Ausscheidungsstruktur führt.

Die Eigenspannungen leisten andererseits beim Aufheizen von Drähten mit mikroskopischer Ausscheidungsstruktur der α, α' Phasen keine Dienste. Um Versetzungen zu bilden, die die in Fig. 53 eingezeichneten Stufenversetzungen in ihrer Wirkung aufheben, müssen die dazu notwendigen Schubspannungen von der Dichtevariation zwischen den Phasen selbst aufgebracht werden. Solange die Versetzungen nicht ausgeheilt sind, wirken sich diese Spannungen als Kohärenzspannung auf die irreversible

Phasentrennung oberhalb von T_C aus. Die Eigenspannungen σ^E haben dagegen keinen Einfluß auf das Phasendiagramm, da sie auf beide Phasen in gleicher Weise wirken und in beiden Phasen gleich groß sind, d.h. $\sigma_\alpha^E = \sigma_{\alpha'}^E$. Ihre einseitige "Dienstleistung" nur beim Abkühlen bestimmt daher die Asymmetrie des σ, M Diagramms.

Bei einer makroskopischen Phasentrennung in polykristallinen Drähten spielen die Eigenspannungen keine Rolle, denn die Ausscheidung richtet sich in diesem Fall nicht nach der Lage oder Orientierung der einzelnen Kristallite; sie hängt nur von der gesamten äußeren Probengeometrie ab. Die Kohärenzspannungen wachsen dann beim Aufheizen und Abkühlen gleichmäßig zu einem mittleren plastisch verformten Zustand an ($\sigma = 0$ für $M \approx 0.35$, vgl. Fig. 51), und bestimmen so die Symmetrie des σ, M Diagramms.

In Fig. 55 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von spröden Brüchen zweier Drähte mit mikroskopischer bzw. makroskopischer Ausscheidungsstruktur gegenübergestellt. Die Brüche entstehen dort, wo die größten Schubspannungen aufgestaut sind.

Der Draht, an dem inkohärente Phasentrennung unmittelbar unterhalb von T_C beobachtet wurde, weist eine körnige Bruchstelle auf, wie aus Fig. 55a ersichtlich wird. Der Bruch geht nicht durch die Körner hindurch, sondern folgt den Korngrenzen. Im Gegensatz dazu hat der Draht mit makroskopischer Ausscheidungsstruktur eine glatte Bruchstelle (Fig. 55b), unabhängig von der Anordnung der Kristallite. Dies zeigt, daß im ersten Fall in der Tat die größten Spannungen in der Nachbarschaft der Korngrenzen lokalisiert sind, während im zweiten Fall sich die Spannungen nach den makroskopischen Dichtefluktuationen richten.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß es möglich ist, in polykristallinen Proben sowohl makroskopisch kohärente, wie mikroskopisch inkohärente Phasentrennung zu beobachten. Ist die Wellenlänge der Dichtefluktuation wesentlich größer als die Dimension der Kristallite, dann wirken sich die oben erwähnten Eigenspannungen nicht auf die Ausscheidung aus; die Versetzungen und Korngrenzen werden quasi "adiabatisch" von der Dichtefluktuation mitgeführt.

Experimentell wird die Fluktuationswellenlänge in Polykristallen von der Abkühlgeschwindigkeit bestimmt: bei schneller Abkühlung führen kleine Inhomogenitäten in der Nähe von Korngrenzen zur inkohärenten Ausscheidung der Phasen in einzelnen Körnern, bei langsamer Abkühlung können sich makroskopisch Dichtemoden über Korngrenzen hinweg aufbauen; sie werden höchstens von den Inhomogenitäten im Polykristall geringfügig moduliert.

Während also makroskopisch kohärente Ausscheidung der Phasen in polykristallinem Material beobachtbar ist, wurde andererseits in Einkristallen keine mikroskopisch inkohärente Phasentrennung unmittelbar unter T_c festgestellt und dürfte auch nicht realisierbar sein.

Es wird vermutet, dass zwischen dem Anstieg der Spannung im σ, M Diagramm (Fig. 51,52) und der Ausscheidungsstruktur ebenfalls ein Zusammenhang existiert: im Fall mikroskopischer Ausscheidung stellen die Korngrenzen Hindernisse dar, an denen sich die wandernden Versetzungen verankern und so einen steilen Anstieg der Spannung bewirken. Bei makroskopischer Ausscheidung scheint dagegen eine Gleitung über grössere Distanzen möglich zu sein.

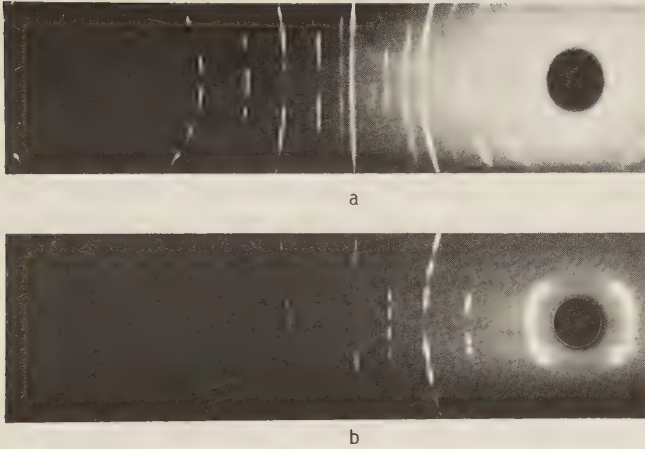
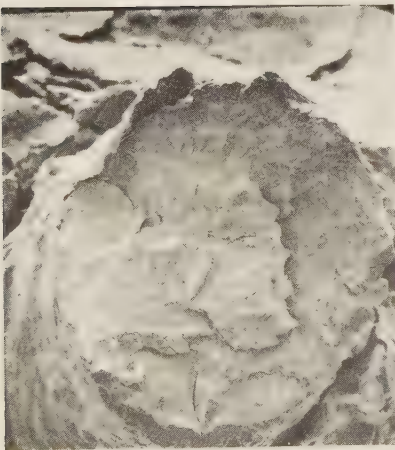
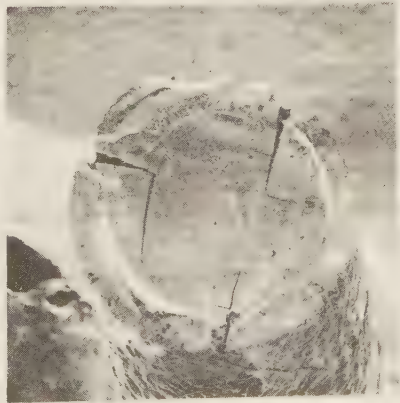


Fig. 54 Debye-Scherrer Aufnahme von Drähten unterschiedlicher Ausscheidungsstruktur
a. mikroskopische Ausscheidung in den Körnern
b. makroskopische, zylindersymmetrische Ausscheidung



a



b

Fig. 55 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Brüchen der gleichen Drähte wie in Fig. 54
a. mikroskopische Ausscheidungsstruktur
b. makroskopische Ausscheidungsstruktur

VII ZUSAMMENFASSUNG

Die kohärente und inkohärente Phasentrennung von Wasserstoff bzw. Deuterium in Niob wurde mit röntgenographischen Methoden untersucht. Aus den Experimenten folgt, daß ein kohärenter Ausgangszustand des Kristalls, bei dem die Kristallstruktur nicht durch vorausgegangene inkohärente Phasentrennung irreversibel gestört ist, notwendige Voraussetzung für die Untersuchung sowohl der kohärenten wie inkohärenten Phasentrennung ist. Aus diesem Grund sind alle Messungen an in situ aus der Gasphase beladenen Kristallen durchgeführt worden.

Die inkohärente Phasengrenze wurde über die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstante von Niob bestimmt, wobei die thermische Ausdehnung korrigiert werden mußte. Die Messung einer Löslichkeitsisothermen bei 499°C ergab, daß die Gitterkonstante bis mindestens 0.34 H/Nb linear mit der Wasserstoffkonzentration zunimmt. Die thermische Ausdehnung des H-beladenen Niob-Gitters ist größer als die des unbeladenen Gitters; sie zeigt zudem eine ausgeprägte Anomalie oberhalb des kritischen Punktes der α - α' Phasentrennung.

Es konnte gezeigt werden, daß die inkohärente Phasengrenze durch schnelle Abkühlung von polykristallinen Proben gewonnen werden kann. Die kritische Temperatur T_c und kritische Konzentration c_c von Wasserstoff und Deuterium in Niob wurden zu 171°C bzw. 0.31 H(D)/Nb bestimmt.

Die Tripelpunkttemperatur zeigt einen Isotopieeffekt:

Der Phasenübergang α - β $\rightarrow$ α - α' erfolgt für Wasserstoff bei 88°C und für Deuterium bei 99°C.

Untersuchungen des Einflusses von Verunreinigungen auf das Phasendiagramm ergeben im wesentlichen eine Reduktion der kritischen Temperatur und der Tripelpunkttemperatur mit zunehmender Sauerstoffkonzentration.

Kohärente Phasentrennung unterhalb des kritischen Punktes konnte in Einkristallen und Polykristallen festgestellt werden. Die Dichteverteilung der Protonen wird mit abnehmender Temperatur kontinuierlich

inhomogen und variiert auf einer makroskopischen Skala.

Die makroskopische Dichtefluktuatıon hängt von der Proben-
geometrie ab: der Dichtegradient stellt sich in Richtung der
kürzeren Lineardimension des Kristalls ein.

Der Temperaturbereich, in dem kohärente Phasentrennung beobachtet
werden kann, ist geometrieabhängig und erstreckt sich in dünnen
Einkristallscheiben, die unter der Wirkung eines Wasserstoff-
gradienten frei relaxieren können, bis ca. 40 Grad unter T_C .

Der Übergang vom kohärenten zum inkohärenten Zustand des Kristalls
führt zur irreversiblen Koexistenz der Phasen α - α' oberhalb
von T_C . Kristalle mit mikroskopischer Ausscheidungsstruktur, d.h.
mit Ausscheidungen innerhalb der Kristallite eines Polykristalls
zeigen eine ausgeprägte Hysterese zwischen der Aufheiz- und Ab-
kühlkurve, in Kristallen mit makroskopischer Ausscheidungsstruktur
findet man dagegen eine irreversible Phasentrennung ohne Hysterese.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ G. Alefeld, Phys.stat.sol., 32, 67 (1969)
- /2/ G. Alefeld, Proc.Battelle Colloquium, Geneva and Gstaad 1970, in: Critical Phenomena in Alloys, Magnets, and Superconductors, Eds. R.E. Mills et al., Mac-Graw-Hill Book Company, p.339, New York 1971
- /3/ G. Alefeld, Ber.der Bunsengesellschaft, phys.Chem. 76, 746 (1972)
- /4/ H. Wagner and H. Horner, Adv. Phys., 23, 587 (1974)
- /5/ H.K. Janssen, Z.Physik, B23, 245 (1976)
- /6/ W.M. Albrecht, W.D. Goode, and M.W. Malett, J. Electrochem. Soc., 106, 981 (1959)
- /7/ R.J. Walter and W.T. Chandler, Trans.Met.Soc. AIME, 233, 762 (1965)
- /8/ J.A.Pryde and C.G.Titcomb, Trans.Faraday Soc., 65, 2758 (1969)
- /9/ E. Veleckis and R.K. Edwards, J.Phys.Chem., 76, 683 (1969)
- /10/ A.Sieverts and H. Moritz, Z.anorg.Chem., 247, 124 (1941)
- /11/ J.Friedel, Ber.der Bunsengesellschaft, 76, 828 (1972)
- /12/ V.A.Somenkov, A.V.Gurskaya, M.G.Zemlyanov, M.E.Kost, N.A.Chernoplekov, and A.A.Chertkov, Sov.Phys.Solid State, 10, 1076 (1968)
- /13/ H.D.Carstanjen and R.Sizmann, Phys.Let., 40A, 93 (1972)
- /14/ H.Peisl, Lattice Strains due to Hydrogen in Metals, in Topics in Applied Physics, ed. by G. Alefeld, J.Völkl, Springer Berlin Heidelberg, New York, 1978
- /15/ H.Metzger, H.Peisl, J.Wanagel, J.Phys.F: Metal Phys., 6, 2195 (1976)
- /16/ J.Buchholz, J.Völkl and G. Alefeld, Phys.Rev. Let., 30, 318(1973)
- /17/ N.Stump, G.Alefeld and D. Tocchetti, Sol. State Comm., 19, 805 (1976)
- /18/ G.Schaumann, J. Völkl and G.Alefeld, Phys.Let., 21, 891 (1968)
- /19/ R.W.Powers and M.V.Doyle, J.Appl.Phys., 30, 514 (1969)
- /20/ R.Fowler, E.A.Guggenheim, Statistical Thermodynamics, S.558, Cambridge, University Press,(1956)

- /21/ G.Brauer and R. Hermann, Z.anorg.Chemie.,
274, 11 (1953)
- /22/ C. Wainwright, A.J.Cook, and B.E.Hopkins,
J.Less-Common Metals, 6, 362 (1964)
- /23/ M.S.Rashid and T.E.Scott, J.Less-Common Metals,
30, 399 (1973)
- /24/ H.Lütgemeier, R.R.Arons , and H.G.Bohn,
J.Magnetic Res., 8, 74 (1972)
- /25/ T.Schober and H.Wenzl, The Systems NbH(D), TaH(D),
VH(D): Structures, Phase Diagrams , Morphologies,
Methodes of Preparation; in Topics in Applied Physics,
e. by G.Alefeld and J.Völkl, Springer Berlin,Heidelberg
New York (1978)
- /26/ H.Wagner, Elastic Interaction and Phase Transition
in Coherent Metal-Hydrogen Alloys,
in: Topics in Applied Physics ed. by G.Alefeld,
J.Völkl, Springer Berlin , Heidelberg, New York 1978
- /27/ H.Kanzaki, J.Phys.Chem.Solids, 2, 24 (1957)
- /28/ R.Bausch, H.Horner, H.Wagner, J.Phys. C:
Solid State Phys., 8, 2559 (1975)
- /29/ L.D.Landau, E.M.Lifschitz, Lehrbuch der Theor.Physik,
Bd.V, Statistische Physik, Akademie Verlag Berlin 1971
- /30/ N.G.Van Kampen, Phys.Rev., 135, A 362 (1964)
- /31/ R.Becker, Theorie der Wärme, Springer Berlin, Heidelberg,
New York 1966
- /32/ J.W.Cahn, Acta Met., 9, 795 (1961)
- /33/ Ch.A.Wert, R.M.Thomson, Physics of Solids,
MacGraw-Hill, New York 1970
- /34/ T.W.Burckhardt, W.Wöger, Z.Physik, B 21, 89 (1975)
- /35/ H.Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgenstrukturanalyse,
R.Oldenburger, München, 1962
- /36/ H.Pfeiffer and H. Peisl, Phys.Let., 60A, 363 (1977)
- /37/ B.v. Guérard, H.Peisl, R.Zitzmann, Appl.Phys., 3, 37 (1974)
- /38/ H.Metzger, Dissertation, TU München 1975
- /39/ H.Pfeiffer, Dissertation, Universität München 1978
- /40/ J.M.Rowe, N.Vagelatos, J.J.Rush, H.E.Flotoy,
Phys.Rev., 812, 2559 (1975)
- /41/ M.A.Pick and R.Bausch, J.Phys.F: Metal Phys., 6, 1751 (1976)
- /42/ Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed. 1974/1975
- /43/ H.Wipf, Low Temperature Physics, 1, 645 (1975)
- /44/ K.Brand, Atomkernenergie (ATKE), 17, 113 (1971)
- /45/ G.E.R.Schulz, Metallphysik, Springer Berlin, Heidelberg,
New York
- /46/ International Tables for X-Ray Chrystallography,
Vol. II, Birmingham, 1968

- /47/ J.Tretkowski, J. Völkl and G. Alefeld,
Z.Naturforschung, 26a, 588 (1971)
- /48/ D.Schnabel, Jül-Bericht 878-FF, Jülich 1972
- /49/ G.Alefeld, J.Völkl, and G. Schaumann, phys.stat.sol.,
37, 337 (1970)
- /50/ J.Völkl, Ber.der Bunsengesellschaft, Physik.
Chem., 76, 797 (1972)
- /51/ J.Tretkowski, Jül-Bericht, Jül-626-FN,
Jülich 1969
- /52/ H.Zabel, G.Alefeld, and H.Peisl, Scripta metall.,
9, 1345 (1975)
- /53/ H.Buck and G. Alefeld, phys.stat.sol., 49, 371 (1972)
- /54/ H.Wagner, private Mitteilung
- /55/ H.E.Stanley, Introduction to Phase Transitions and
Critical Phenomena, Oxford 1971
- /56/ H.L.Lorentzen, Acta Chem.Scand., 7, 1336 (1953)
- /57/ M.A. Weinberger and W.G.Schneider, Canad. J.Chem.,
30, 422 (1952)
- /58/ M.E.Fisher, Rep.Prog.Phys., 30, 615 (1967)
- /59/ R.Heibel, H.Wollenberger and H.Zabel, J.Less-common
Metals, 57, 177 (1978)
- /60/ P.Heller, Rep.Prog.Phys. 30, 731 (1967)
- /61/ Y.de Ribaupierre and F.D.Manchester, J.Phys.C:
Solid St.Phys., 7, 2126 (1974)
-J.Phys.C:Solid St.Phys., 7, 2140 (1974)
-J.Phys.C:Solid St.Phys., 8, 1339 (1975)
- /62/ A.Magerl, B.Berre, and G.Alefeld, phys.stat.sol(a), 36,
161 (1976)
- /63/ H.Horner and H.Wagner, J.Phys.C: Solid State
Phys., 7, 3305 (1974)
- /64/ D.G.Westlake, Trans.Metall Soc. AIME 245,
287 (1969)
- /65/ G.Pfeiffer and H.Wipf, J.Phys.F: Metal Phys.,
6, 167 (1976)
- /66/ J.L.Whitton, J.B.Mitchell, T.Schober, H.Wenzl,
Acta Metallurgica 24, 483 (1976)
- /67/ G.Schaumann, J.Völkl and G.Alefeld
phys.stat.sol., 42, 401 (1970)
- /68/ T.Schober and U.Linke, J.Less-Common Metals,
44, 63 (1976)
- /69/ M.A.Pick, Jül-Bericht, Jül-951-FF, Jülich 1973
- /70/ R.Heibel, H.Wollenberger, Scripta Met., 10,
945 (1976)

- /71/ T.Schober and H.Wenzl, phys.stat.sol. (a), 33, 673 (1976)
- /72/ I.R.Entin, V.A.Somenkov, and S.Sh.Shil'shtein, Sov.Phys.Solid State, 16, 1569 (1975)
- /73/ T.Schober, M.A.Pick, and H.Wenzl, phys.stat. sol. (a), 18, 175 (1973)
- /74/ M. Amano and Y.Sasaki, phys.stat.sol.(a), 19, 405 (1973)
- /75/ H.K.Birnbaum, M.L.Grossbeck and M.Amano, J.Less-Common Metals, 49, 357 (1976)
- /76/ E.Fromm, G. Gebhardt, Gase und Kohlenstoff in Metallen, Niob-Sauerstoff, S.468, Springer Berlin 1976
- /77/ T.W.Burkhardt, Z.Physik, 269, 237 (1974)
- /78/ H.Zabel und H.Peisl, Verhandl. DPG (VI) 12, 287 (1977)
- /79/ M.S.Wechsler, R.P.Tucker, R.Bode, Acta Met., 17, 541 (1969)
- /80/ Gehlhoff, Technische Physik, Bd. 1, Leipzig 1924
- /81/ H.A.Goldberg, J.Phys.C: Solid State Phys., 10, 2059 (1977)
- /82/ J.Tretkowski, Jül-Bericht, Jül-1049-FF, Jülich 1974
- /83/ J.Tretkowski, J.Völkl and G.Alefeld, Z.Physik B, 28, 259 (1977)
- /84/ J.Völkl and G.Alefeld, II Nuovo Cimento, 33, 190 (1976)
- /85/ B.v.Guérard, E.Burkel, private Mitteilung
- /86/ W.Fenzl, Diplomarbeit, Universität München, 1978
- /87/ U.Dehlinger, Theoretische Metallkunde, Springer Berlin, Heidelberg, New York 1968
- /88/ D.Hull, Introduction to Dislocations, Pergamon Press, Oxford. 1969

Herrn Prof.Dr.J.Peisl möchte ich für die Überlassung des Themas und für die vielen fruchtbaren Diskussionen danken, die für den Fortgang der Arbeit sehr förderlich waren.

Herrn Prof.Dr.H.Wagner und Herrn Prof.Dr.G.Alefeld sowie Herrn Dr.J.Völkl und Herrn Dr. H.Wipf danke ich für viele anregende Diskussionen.

Meinen Kollegen Dr. B.von Guérard, Dr.W.Hertz, Dr.H.Metzger, H.Pfeiffer und W.Fenzl möchte ich für viele klärende Gespräche und Herrn Dr.H.D.Carstanjen für die kollegiale Zusammenarbeit danken.

Den Mitarbeitern der Werkstatt und des Konstruktionsbüros der Sektion Physik der Universität München und den Mitarbeitern des Kristallabors am Physik-Department der TU München sei für ihre ständige Hilfsbereitschaft gedankt.

Für die Hilfe bei der Durchführung der rasterelektronen-mikroskopischen Aufnahmen danke ich Frau Hartel am Institut für Metallurgie und Metallkunde der TU München.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

Lebenslauf

21.3.1946	geboren in Radolfzell/Bodensee
1952 - 1956	Besuch der Grundschule in Essen
1956 - 1962	Besuch der Realschule in Essen-Rellinghausen
1962 - 1963	Kaufmännische Lehre
1963 - 1966	Besuch des Gymnasiums in Essen - Borbeck
1966 - 1967	Studium der Philosophie und Theologie an der Universität Bonn
1967 - 1969	Studium der Physik an der Universität Bonn
22.4.1969	Vordiplom in Physik
1969 - 1973	Studium der Physik an der Technischen Universität München
24.5.1973	Hauptdiplom in Physik
1973 - 1974	Doktorand und wissenschaftlicher Angestellter an der Technischen Universität München
1975 - 1978	Doktorand und Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten an der Universität München

Hartmut Zabel

München, den 26.2.1978

1. The first part of the book is devoted to a general survey of the history of the world from the beginning of time to the present day.	101-110
2. The second part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	111-120
3. The third part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	121-130
4. The fourth part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	131-140
5. The fifth part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	141-150
6. The sixth part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	151-160
7. The seventh part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	161-170
8. The eighth part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	171-180
9. The ninth part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	181-190
10. The tenth part of the book is devoted to a detailed account of the history of the world from the beginning of time to the present day.	191-200

